

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*Université Ibn Khaldoun – TIARET*



*Faculté des Sciences de la Matière*  
*Département de chimie*

## **Mémoire**

*Présenté par :*

*Melle : Miloud Imane*

*Melle : Loumir Khadidja*

*Pour obtenir le diplôme de*

## **Master**

**Filière : Chimie**

**Spécialité: chimie physique des matériaux**

**Sujet :**

*L'utilisation d'un polymère comme agent sacrificiel pour amplifier  
l'activité photocatalytique de ZnO*

**Soutenu le : 31 mai 2016**

**Devant le jury:**

- |                                 |     |           |
|---------------------------------|-----|-----------|
| • M <sup>elle</sup> .C.BENHAOUA | MCB | Président |
| • M <sup>elle</sup> . M. HENNI  | MAA | Examineur |
| • Mr. K.DJAKHDANE               | MCA | Examineur |
| • Mr. S.BASSAID                 | MCA | Encadreur |

## Remerciements

Nos remerciements vont tout d'abord à **Dieu** le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il nous a donné pour terminer notre travail de recherche.

Nous souhaitons tout d'abord remercier notre encadreur « **Mr. BASSAID Salah** » Maître de conférences à l'université IBN Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté de diriger ce mémoire et de sa patience durant la période de l'encadrement.

Tous nos remerciements à « **M<sup>lle</sup> C. BENHAOUA** » maître de conférences à l'université IBN Khaldoun de Tiaret pour l'honneur qu'elle fait de présider ce jury de mémoire de master.

Nous voudrions aussi remercier tous les membres de jury, « **M<sup>lle</sup> M. HENNI** » Maître Assistant à l'université IBN Khaldoun, et « **Mr. K. DJAKHDANE** » Maître Assistant à l'université IBN Khaldoun, avec nos profondes gratitude, de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de le juger.

Nos remerciements s'adressent aussi à monsieur le Professeur **A. Bouazza** et toute l'équipe du laboratoire Génie Physique Monsieur « **Mr. B. DAHO** » maître de conférences à l'université IBN Khaldoun pour son aide précieuse

Nos plus vifs remerciements vont aux techniciens du laboratoire de chimie pour leurs aides spécialement « **Mr A. Larbi** »

Nos remerciements s'adressent également à tous nos enseignants de la Faculté Sciences de la Matière de l'université IBN-KHALDOUN.

Nous remercions nos collègues de la promotion Master CPM pour leur soutien moral et leurs aides.

Et Enfin Nous remercions toute nos familles pour leur soutien moral et leurs aides, ainsi que tous ce qui nous ont soutenu et aidé tout au long de cette formation et à toutes les personnes qui ont contribué directement ou indirectement à ce travail.

Melle Miloud Imane.....✍

Melle Loumir Khadidja...✍

*Imane & Khadidja*

## *Dédicace*

*Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie*

*A mes parents pour leurs sacrifices et amours durant toutes mes années  
d'étude*

*A ma soeur : Amel*

*A mes frères : Badroddine , Oussama et Mohamed*

*A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce  
travail*

*A tout le personnel et tous mes collègues qui mes soutenu au long de mes  
études, au niveau de l'université IBN Khaldoun .*

*Miloud Imane*



*Imane & Khadidja*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers au monde :*

*A mes chers et mes biens aimés, mon père et ma mère qui ont partagé mes joies et mes soucis, et qui ont tout sacrifié pour ma réussite.*

*A mes frères « Omar, Oussama et Abdellah » et ma sœur « Imane », a qui je souhaite la belle vie avec pleine de joies et de bonheur.*

*A ma très chère et charmante famille.*

*A mon binôme et soeur et meilleur ami*

*Miloud Imane et sa famille*

*A tout mes amis sans exceptions.*

*ET*

*A tout mes collègues de la promotion*

*Loumir Khadidja*



## *Sommaire*

Liste d'abréviation	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale .....	1
<i>Chapitre I</i>	
I.SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE .....	
I.1 Introduction .....	5
I.2 Principaux types de pollution .....	5
I.2.1 Définition et origine de la pollution .....	5
I.2.2 La pollution de l'air .....	6
I.2.3 La pollution du sol .....	6
I.2.4 La pollution de l'eau .....	7
I.2.4.1 La pollution chimique .....	7
L'automobile: .....	7
L'agriculture .....	8
L'Industrie: .....	8
I.2.4.2 La pollution microbiologique .....	8
I.2.5 Méthodes classiques de dépollution de l'eau .....	9
I.2.5.1 Méthode par adsorption .....	9
I.2.5.2 Méthode par précipitation chimique .....	9
I.2.5.3 Extraction par solvant .....	9
I.2.5.4 Extraction par membrane .....	10
I.2.5.5 Résines échangeuses d'ions .....	10
I.2.5.6 Electrolyse .....	10
I.3 L'industrie textile: .....	10
I.3.1 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile : .....	11
I.3.1.1 Adoucissement .....	11
I.3.1.2 Traitement .....	11
I.3.1.3 Déminéralisation .....	12
I.3.2 Utilisation des colorants dans l'industrie textile .....	13

I.3.2.1 Historique des colorants.....	13
I.3.2.2 Définition d'un colorant .....	13
I.3.2.3 Domaines d'application des colorants .....	14
I.3.2.4 Classification des colorants .....	15
I.4 Généralité sur l'adsorption .....	19
I.4.1 Principe de l'adsorption .....	19
I.4.2 Types d'adsorption .....	19
I.4.2.1 L'adsorption physique : .....	20
I.4.2.2 Adsorption chimique :.....	20
I.4.3 Mécanisme d'adsorption:.....	21
I.4.4 Isothermes d'adsorption:.....	21
I.4.5 Classification des isothermes d'adsorption : .....	22
I.4.5.1 Classe L.....	22
I.4.5.2 Classe S :.....	23
I.4.5.3 Classe H : .....	23
I.4.5.4 Classe C : .....	23
I.4.6 Modèles d'isothermes :.....	23
I.4.6.1 Modèle de Langmuir :.....	24
I.4.6.2 Modèle de Freundlich : .....	25
I.5 La photocatalyse hétérogène .....	26
I.5.1 Introduction:.....	26
I.5.2 Le catalyseur : .....	26
I.5.3 Mécanisme photocatalytique de TiO <sub>2</sub> :.....	28
I.6 Les matériaux semi-conducteurs : .....	30
I.7 L'oxyde de Zinc :.....	31
I.8 Paramètres affectant le procédé photocatalytique : .....	34
I.9 Modèle cinétique en catalyse hétérogène : .....	34
I.10 Applications spécifiques à la photocatalyse : .....	35
I.11 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse : .....	35
I.11.1 Les avantages de la photocatalyse : .....	35
I.11.2 Les inconvénients de la photocatalyse :.....	36
I.12 Les polymères.....	36
I.12.1 introduction :.....	36
I.12.2 Les polymères conducteurs intrinsèques : .....	37
I.12.3 Dopage et structure des polymères conducteurs :.....	38

I.12.4	Transport électronique dans les polymères conducteurs : .....	40
I.12.5	Applications des polymères conducteurs :.....	40
	Batteries rechargeables organiques : .....	41
	Protection des métaux contre la corrosion : .....	41
	Diodes électroluminescentes organiques (OLED) : .....	42
	Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs :.....	43
	Blindage électromagnétique :.....	44
I.13	Le polymère Polyaniline (PANI).....	45
I.13.1	Structure (formule chimique) :.....	45
I.13.2	Production :.....	46
I.13.3	Dopage électrochimique :.....	47
I.13.4	les applications de la polyaniline : .....	48
I.14.	Conclusion .....	49
	Références bibliographiques .....	50

## *Chapitre II*

I.	PARTIE EXPERIMENTALE .....	
II.1	– Produits de départ utilisés.....	57
II.2	– Synthèse de la polyaniline (PANI).....	57
II.2.1	– Mode opératoire.....	57
II.2.2	– Lavage et séchage .....	57
II.2	– Caractérisation de la pani .....	59
II.2.1	– Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	59
II.2.1.1	– Principe de la méthode .....	59
II.2.1.2	– Préparation de pastille de la polyaniline.....	60
II.2.2	– Mesures de viscosité.....	61
II.2.4	– Diffraction des rayons : .....	62
II.2.3	- pH-mètre :.....	64
II.2.4	– Etude par spectroscopie UV-Visible : .....	64
II.4	– Etude de l'adsorption.....	67
II.5	– Evaluation photocatalytique .....	67
	Références bibliographiques .....	69

## *CHAPITRE III*

III.	RESULTATS ET DISCUSSION.....	
III.1	– Synthèse de la polyaniline.....	71

III.1.1 – Mécanisme de polymérisation de l’aniline :.....	71
III.2 – Estimation de la masse moléculaire viscosimétrique.....	72
III.3 – Etude par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IR-TF) .....	73
III.4 – Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) .....	75
III.4.1 Spectre DRX de ZnO .....	75
III.4.2 Spectre DRX de la PANI.....	76
III.5 – Evaluation photocatalytique.....	77
III.5.1 – Spectre d’absorption UV-Visible de l’Orange II .....	77
III.5.2 – La nature réelle du procédé photocatalytique.....	78
III.5.3 – L’effet de la PANI sur l’efficacité de l’activité photocatalytique de ZnO .....	79
III.6 – Etude de l’adsorption.....	82
III.6.1 – Isothermes d’adsorption .....	82
III.7 – Effet de la PANI sur le mécanisme de photodégradation de l’O-II sur ZnO.....	85
Références bibliographiques .....	87
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	98
ANNEXES.....	92

Résumé



## *Liste des abréviations*

**Abs** : absorbance

**BC** : bande de conduction

**BV** : bande de valence

**BI** : bande interdite

**C<sub>e</sub>** : concentration à l'équilibre

**C<sub>0</sub>** : concentration initiale

**C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>** : aniline

**CES** : Consumer Electronics Show

**CELT** : Charging Energy Limited Tunneling

**DP** : degré de polymérisation

**DRX** : diffraction des rayons X

**E** : énergie

**e<sup>-</sup>** : électron

**EB**: émeraude base

**ES** : émeraude sel

**eV** : électron volt

**J** : joule

**h**: constante de Planck

**h<sup>+</sup>** : Lacune électronique (trou positif).

**HOMO** : highest occupied molecular orbital

**I<sub>0</sub>** : intensité initiale

**IRTF** : spectroscopie infra-rouge à transformée de fourier

**K<sub>ads</sub>** : constante d'adsorption

**k<sub>app</sub>** : constante de vitesse apparente

**kN** : kilo newton

**L** : Langmuir

**LUMO** : Lowest Unoccupied Molecular Orbital

**M** : métal

**MHS** : Mark-Houwink-Sakurada

**nm** : nano mètre

**O-II** : orange II

**OLED** : diodes électroluminescentes organiques

**OFET** : Transistors à Effet de Champ Organique

**P** : pression

**PANI** : polyaniline

**PCI** : polymère conducteur intrinsèque

**POA** : Procédés d'oxydations avancées.

**POR** : potentiel d'oxydation et de réduction

**pH<sub>PZC</sub>** : pH à zéro charge

**PPP** : polyparaphénylène

**PPY** : polypyrrole

**PTh** : polythiophene

**Q<sub>e</sub>** : quantité adsorbée à l'équilibre

**Q<sub>max</sub>** : quantité maximale adsorbée

**R<sup>2</sup>** : coefficient de corrélation

**R<sup>°</sup>** : radical du polluant

**Str** : Stretching

**t<sub>1/2</sub>** : temps de demi-vie

**THF** :Tétrahydrofurane

**TiO<sub>2</sub>** : oxyde de titane

**Zn** : zinc

**ZnO** : oxyde de zinc

## *Liste des figures*

N°	Titre	p
<b>chapitre I</b>		
<b>Figure I.1</b>	Phénomène d'adsorption	<b>19</b>
<b>Figure I.2</b>	Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux	<b>21</b>
<b>Figure I.3</b>	Classes des isothermes d'adsorption selon Giles <i>et coll</i>	<b>22</b>
<b>Figure I.4</b>	Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique	<b>28</b>
<b>Figure I.5</b>	Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur	<b>31</b>
<b>Figure I.6</b>	Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c).	<b>32</b>
<b>Figure I.7</b>	Structure cristalline du ZnO	<b>32</b>
<b>Figure I.8</b>	Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système $\pi$ conjugué.	<b>39</b>
<b>Figure I.9</b>	Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques	<b>39</b>
<b>Figure I.10</b>	Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone	<b>41</b>
<b>Figure I.11</b>	Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier	<b>42</b>
<b>Figure I.12</b>	Schéma d'une cellule typique de l'OLED	<b>42</b>
<b>Figure I.13</b>	Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible	<b>43</b>
<b>Figure I.14</b>	Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO)	<b>44</b>
<b>Figure I.15</b>	Formule chimique du monomère d'aniline $C_6H_7N$	<b>45</b>
<b>Figure I.16</b>	Formule générale de la polyaniline	<b>45</b>
<b>Figure I.17</b>	la leucoéméraldine	<b>46</b>
<b>Figure I.18</b>	l'éméraldine base	<b>46</b>
<b>Figure I.19</b>	la pernigraniline	<b>46</b>

## Chapitre II

<b>Figure II.1</b>	Le monomère utilisé dans la synthèse de la polyaniline : (a) : la formule de l'aniline (b) : montage de distillation du monomère	<b>58</b>
<b>Figure II.2</b>	Le montage expérimental de la synthèse de la polyaniline	<b>58</b>
<b>Figure II.3</b>	La forme de la polyaniline	<b>59</b>
<b>Figure II.4</b>	Principe de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier	<b>60</b>
<b>Figure II.5</b>	Spectrophotmètre Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR-8400S (SHIMADZU)	<b>60</b>
<b>Figure II.6</b>	(a) : Photo de l'Appareil; (b) : Photo du capillaire	<b>62</b>
<b>Figure II.7</b>	Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques	<b>63</b>
<b>Figure II.8</b>	Diffractomètre miniflex 600	<b>64</b>
<b>Figure II.9</b>	Principe de la spectroscopie UV-Visible	<b>65</b>
<b>Figure II.10</b>	Spectrophotmètre UV-1650PC	<b>66</b>
<b>Figure II.11</b>	Courbe d'étalonnage de l'Orange II ( $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$ )	<b>66</b>
<b>Figure II.12</b>	Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de l'O-II	<b>67</b>

## Chapitre III

<b>Figure III.1</b>	Viscosité réduite $\eta_{\text{red}}$ en fonction des concentrations de la PANI	<b>73</b>
<b>Figure III.2</b>	Spectre IR de la PANI	<b>74</b>
<b>Figure III.3</b>	Spectre DRX de ZnO	<b>76</b>
<b>Figure III.4</b>	Spectre DRX de la PANI	<b>77</b>
<b>Figure III.5</b>	Spectre d'absorption UV-Visible et la structure moléculaire de l'O-II	<b>78</b>
<b>Figure III.6</b>	Concentration normalisée $C/C_0$ de l'O-II en fonction du temps t	<b>79</b>
<b>Figure III.7</b>	Effet de l'ajout de la PANI sur la dégradation photocatalytique	<b>80</b>

de l' Orange II ([OII]) = 10 mg/l) en présence de ZnO à pH naturel

<b>Figure III.8</b>	La variation linéaire du $\ln C_0/C_t$ en fonction du temps de ZnO et ZnO/%PANI	<b>81</b>
<b>Figure III.9</b>	Isotherme d'adsorption de O-II sur ZnO et sur ZnO/8%PANI	<b>83</b>
<b>Figure III.10</b>	linéarisation de l'isotherme de Langmuir de l'O-II avec ZnO et ZnO/8%PANI	<b>84</b>
<b>Figure III.11</b>	Modification de la charge de surface de ZnO en fonction du pH	<b>85</b>
<b>Figure III.12</b>	Illustration schématique du mécanisme de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange ZnO/PANI sous UV	<b>86</b>

## *Liste des tableaux*

N°	Titre	p
<b><i>Chapitre I</i></b>		
<b>Tableau I.1</b>	Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés	<b>12</b>
<b>Tableau I.2</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante	<b>14</b>
<b>Tableau I.3</b>	Classification des colorants	<b>16</b>
<b>Tableau I.4</b>	Propriétés structurales et électriques du ZnO	<b>33</b>
<b><i>Chapitre II</i></b>		
<b>Tableau II.1</b>	Produits de départ utilisés dans la synthèse de la PANI	<b>57</b>
<b>Tableau II.2</b>	Résultats de l'étalonnage de l'orange II	<b>66</b>
<b><i>Chapitre III</i></b>		
<b>Tableau III.1</b>	Variation des viscosités ( $\eta_r$ , $\eta_{sp}$ , $\eta_{red}$ ) de la PANI en fonction des concentrations	<b>73</b>
<b>Tableau III.2</b>	Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR de la PANI	<b>74</b>
<b>Tableau III.3</b>	les angles de diffraction $2\theta$ et les plans hkl correspondants de la phase ZnO	<b>75</b>
<b>Tableau III.4</b>	les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique de l'O-II sur ZnO en présence de la PANI	<b>81</b>

*INTRODUCTION*

*GENERALE*



### INTRODUCTION GENERALE

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.1017 m<sup>3</sup>, dont 97,2% sont contenues dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible partie de ce total (2,8%) ; on estime que la terre en contient environ 39 1015 m<sup>3</sup> répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère. A titre d'exemple, la consommation moyenne d'eau douce en Algérie est de 185 litres/jour (ou 40.000 milliardsm<sup>3</sup> par an, dont environ 15% pour la consommation humaine, 12% pour l'industrie, 11% pour l'agriculture et 60% pour la production d'énergie électrique.

La contamination des eaux par des polluants d'origines diverses est un problème d'actualité, en particulier dans l'industrie textile. Les eaux résiduaires sont l'une des plus importantes sources de pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines, surtout envers les terres agricoles (qualité de la récolte) et sur la faune et la flore. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine et l'environnement. En fait, les différents colorants utilisés dans l'industrie textile causent de sérieux problèmes en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Actuellement, les rejets d'eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de ces substances organiques (les colorants) constituent un problème de plus en plus préoccupant. Leur présence dans les effluents est une menace pour tout organisme biologique. En effet, le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. Il est donc nécessaire de traiter ces rejets avant qu'ils soient déversés dans le réseau d'assainissement.

La planète sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Or si on en arrive à ce stade aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis – à – vis de cette nature que nous n'avons pas respecté à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Or si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus

importants. Ce qui a incité l'OMS à intervenir par conséquent, il convient de procéder à un traitement approprié avant leur rejet dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques, dans différentes disciplines (chimie, géologie, agronomie, médecine,...), s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes, ou à l'origine de troubles graves, aussi bien pour les animaux que pour l'être humain. Des processus physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer ces polluants organiques, contaminant les eaux usées. Parmi ces processus: la coagulation, la flottation, la précipitation chimique, l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et l'adsorption sur charbon actif (un processus très sollicité)...etc. L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit insuffisants devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût élevé. En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. D'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'eau des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , et  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène:  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^-$  (ozonation),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxonation) ; des procédés photochimiques :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$  (photocatalyse homogène ou photo-Fenton),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (photocatalyse hétérogène) ; des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

Dans la première partie de ce mémoire, nous présentons une synthèse bibliographique, qui rassemble les données essentielles sur les différentes pollutions et ses diverses origines. Nous attacherons plus d'attention à la pollution de l'eau par des micropolluants organiques. La deuxième partie est consacrée à l'industrie textile et aux colorants synthétiques et leurs applications. La troisième partie portera sur le phénomène d'adsorption et ses mécanismes, la photocatalyse hétérogène et l'utilisation des matériaux semi-conducteurs, tels que le  $\text{ZnO}$ , dans ce domaine. La

dernière partie de cette synthèse bibliographique est consacrée aux polymères conducteurs et en particulier la polyaniline (PANI).

La partie expérimentale est subdivisée en deux grandes parties :

- La première partie sera consacrée à la synthèse et à la caractérisation par les différentes techniques d'analyse (DRX, IRTF et viscosité) d'un polymère, la Polyaniline (PANI).
- La deuxième partie portera sur l'étude de l'effet du polymère PANI sur l'activité photocatalytique de l'oxyde de zinc (ZnO) pour l'élimination d'un polluant modèle dans l'eau : l'orange II. Cette partie sera complétée par l'étude de l'adsorption du polluant Orange II sur ZnO seul et sur le matériau ZnO/x% PANI donnant les meilleurs résultats en photocatalyse.

Le dernier chapitre portera sur les résultats obtenus et les différentes interprétations.

*CHAPITRE I*  
*SYNTHESE*  
*BIBLIOGRAPHIQUE*

## I.1 Introduction :

L'eau est la substance minérale la plus répandue sur la terre, elle couvre les trois quarts de sa surface, elle est aussi emmagasinée dans les cavités de son sous-sol et suspendue dans l'atmosphère qui l'entoure, elle se présente sous trois formes (solide, liquide et vapeur) et selon diverses qualités, dont l'eau salée est la plus dominante. Elle est à la base de l'activité métabolique et constitue l'essence de la vie de toute la biosphère.

L'eau est indispensable au développement, à l'hygiène, à la santé et aux loisirs, son perpétuel mouvement actionné par l'énergie solaire, par la gravité et par l'homme, constitue le cycle global de l'eau à l'échelle de la planète terre. Ses facultés thermiques accordent à l'eau un rôle important dans la régulation de la température des milieux naturels et des êtres vivants. De ce fait, elle participe à la variation du climat et de l'apparition des extrêmes climatiques. Son pouvoir de solvant permet une alimentation humaine, animale et végétale contenant les éléments minéraux indispensables. Elle véhicule, en même temps, des éléments nuisibles tels les minéraux toxiques, les bactéries et les virus. L'eau a aussi une bonne mémoire, l'analyse de la glace a facilité la reconstitution du climat antérieur de la Terre.

قال الله تعالى: "وجعلنا من الماء كل شيء حي" صدق الله العظيم

## I.2 Principaux types de pollution

### I.2.1 Définition et origine de la pollution:

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.). *Lecomité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement admit en 1965 la définition suivante [1]:*

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les

possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature. La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

## **I.2.2 La pollution de l'air :**

La pollution de l'air est provoquée par des polluants dits atmosphériques, elle est plus délicate à réglementer efficacement dans un cadre local ou national que beaucoup d'autres formes de pollutions (de même pour les pollutions marines). Des conventions mondiales concernent les polluants destructeurs de la couche d'ozone ou les gaz à effet de serre, tous capables de modifier le fonctionnement planétaire du monde vivant. Elle intègre la pollution biologique induite par des taux anormaux ou anormalement allergènes de microbes, virus, pollens ou de spores fongiques. Les effets allergènes (rhinite, conjonctivité, asthme) de ces particules biologiques sont en augmentation, et ils semblent souvent exacerbés par les polluants urbains, routiers et de l'industrie.

Une mauvaise qualité de l'air peut tuer un bon nombre d'organismes et également les humains. Ce type de pollution peut causer des complications respiratoires, des maladies cardiovasculaires, une inflammation de la trachée, des douleurs abdominales et une congestion. Les personnes âgées sont plus exposées à des maladies liées à la pollution de l'air. Les personnes ayant des problèmes pulmonaires ou cardiovasculaires sont hautement exposées [2]. Les enfants exposés aux pollutions automobiles développeraient plus facilement asthme, infections ORL, allergies respiratoires voire cancers. Des études estiment à 50 000 le nombre de victimes aux États-Unis à cause de la pollution de l'air [3]. En mars 2014, une grande partie de la France est atteinte par des pollutions atmosphériques importantes qui conduisent à déclarer l'alerte maximale dans 30 départements. Paris est plongé dans un épais brouillard, au point que la tour eiffel n'est quasiment plus visible .

## **I.2.3 La pollution du sol:**

Un sol est dit pollué quand il contient un ou plusieurs polluant(s) ou contaminant(s) susceptibles de causer des altérations biologiques, physiques et chimiques. Le polluant se définit comme un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions développe des impacts négatifs sur tout ou partie d'un écosystème ou de l'environnement en général. Autrement dit, la pollution du sol est comprise comme altération du biotope constitué par l'humus (ou tous autres types de sols) par l'introduction de substances

toxiques, éventuellement radioactives ou d'organismes pathogènes entraînant une perturbation plus ou moins importante de l'écosystème. Selon le polluant et le contexte, ses impacts seront

- directs ou indirects
- immédiats ou différés

À titre d'exemple, la France estime au début des années 2000 à 230 000 le nombre de sites connus pour avoir été pollués, ou pour avoir pu l'être, par l'industrie ou des services dans le pays [4], dont près de 4 000 font l'objet de mesures de surveillance, de diagnostic ou de réhabilitation. Il faudrait y ajouter les anciennes décharges municipales (au moins une pour chacune des 36 000 communes), les pollutions d'origine militaire, agricole, cynégétique, etc.

#### **I.2.4 La pollution de l'eau:**

On appelle pollution de l'eau toute modification chimique, physique ou biologique de la qualité de l'eau, qui a un effet néfaste sur les êtres vivants en la consommant. Quand les êtres humains consomment de l'eau polluée, il y a en général des conséquences sérieuses pour leur santé. La pollution de l'eau peut rendre son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, lacs) et les eaux souterraines.

Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

##### **I.2.4.1 La pollution chimique:**

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture).

##### **L'automobile:**

Plusieurs parties métalliques des véhicules sont susceptibles de se corroder et de générer une pollution. Les alliages à base du métal fer constituent la partie essentielle des matières premières utilisées pour la construction des véhicules. Afin de limiter ces phénomènes de corrosion certains produits sont utilisés (peintures, enduits,...etc.). Mais ces produits peuvent également être à l'origine d'une pollution métallique. Par exemple, les peintures contiennent de nombreux pigments riches en certains métaux lourds tels que le Pb et le Cd.

Les garnitures de freins utilisées actuellement sont constituées de métaux qui se dégradent lors de décélération ou de frictions internes. Les principaux métaux présents dans les garnitures de freins sont : Cu, Zn, Pb,...etc., mais ces teneurs varient d'une marque à une autre [5].

### **L'agriculture**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines.

L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de phosphore en quantité excessive dans les cours d'eau. Les algues de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; on appelle ça le **phénomène d'eutrophisation**. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs.

Les pesticides constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les pesticides toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs groupes de pesticides qui sont caractérisés par des persistances différentes. Les plus persistants sont les hydrocarbures chlorés (*e.g.* le DDT, 1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophényl)-éthane) qui s'accumulent dans les tissus graisseux [6].

### **L'industrie:**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits. Il est évident que les effluents déversés sans traitement approprié entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes. A ce propos, parmi les grandes industries polluantes, l'industrie textile occupe une place suffisamment importante pour être prise en compte.

#### **I.2.4.2 La pollution microbiologique:**

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [7]. La pollution microbiologique a souvent pour source des eaux usées improprement traitées ou des eaux de ruissellement provenant d'installations d'élevage et se déversant dans les cours d'eau. Des



épidémies peuvent émerger et limiter les usages que l'on peut faire de l'eau. , Les procédés de désinfection traditionnelle ont montré leurs insuffisances, notamment par voie de chloration, élimine la plupart des bactéries pathogènes, mais est parfois sans effet sur d'autres agents microbiologiques résistants.

### **I.2.5 Méthodes classiques de dépollution de l'eau**

L'élimination ou l'extraction des polluants des eaux contaminées se fait par plusieurs méthodes, parmi ces méthodes:

#### **I.2.5.1 Méthode par adsorption**

L'adsorption est la propriété que possèdent certains solides poreux (charbon actif, Argiles, oxydes,...etc.) de fixer sur leur surface des molécules ou des ions extraits de la phase liquide ou gazeuse dans laquelle ils sont immergés. Il s'agit d'un transfert de masse de la phase liquide ou gazeuse vers la surface du solide à laquelle l'adsorbât a tendance à se lier avec une faible énergie [8] . Le matériau adsorbant le plus utilisé dans le traitement des eaux est le charbon actif. Ce dernier présente une bonne capacité de fixation des ions métalliques(surface spécifique de 700 à 1500 m<sup>2</sup>/g). Plusieurs travaux de recherche, concernant l'utilisation du charbon actif pour l'extraction des cations métalliques tels que le Cu, Cd, Zn, Cr, ont été réalisés [9]. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

#### **I.2.5.2 Méthode par précipitation chimique**

Elle consiste à précipiter les hydroxydes métalliques très peu solubles par ajout d'un réactif. L'objectif essentiel de ce procédé est la valorisation des métaux plutôt que l'épuration de l'effluent [10].

#### **I.2.5.3 Extraction par solvant**

C'est une technique très employée en hydrométallurgie ; le métal en solution dans la phase aqueuse est extrait par agitation avec une phase organique non miscible sur laquelle se fixe le métal. Les phases sont séparées ensuite et la phase aqueuse est recyclée ou rejetée dans le milieu récepteur après traitement [11].

### I.2.5.4 Extraction par membrane

C'est une technique coûteuse employée également pour la récupération des métaux; elle est surtout sujette au colmatage des membranes ce qui limite son utilisation [10].

### I.2.5.5 Résines échangeuses d'ions

Les échangeurs d'ions sont des substances granulaires insolubles (résine), comportant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques susceptibles de permuter, sans modification apparente de leur aspect physique, et sans altération ou solubilisation, les ions positifs ou négatifs fixés sur ces radicaux, contre des ions de même signe se trouvant en solution. Cette permutation appelée échange d'ions permet de modifier la composition ionique du liquide objet du traitement, sans modification du nombre total d'ions existants dans ce liquide au début de l'échange. Les résines échangeuses d'ions sont employées pour éliminer et recycler les métaux dans les eaux résiduaires générés par l'industrie avec des taux d'élimination supérieurs à 90 % [12]. Les résines échangeuses d'ions sont coûteuses mais présentant une bonne efficacité pour l'élimination des métaux dans l'eau.

### I.2.5.6 Electrolyse

C'est un procédé électrochimique bien connu, entre autre en purification des métaux; il permet de réduire les cations métalliques à l'état simple. La cellule électrochimique est composée de deux électrodes qui permettent le passage du courant : une anode (électrodéposition) et une cathode. L'électrolyse est mise en œuvre grâce aux réactions d'oxydoréduction suivantes:

- Réaction d'oxydation à l'anode où on observe la formation des cations.
- Réaction de réduction à la cathode:  $M^{2+} + 2e^- \rightarrow M$  où on observe la formation du dépôt métallique.

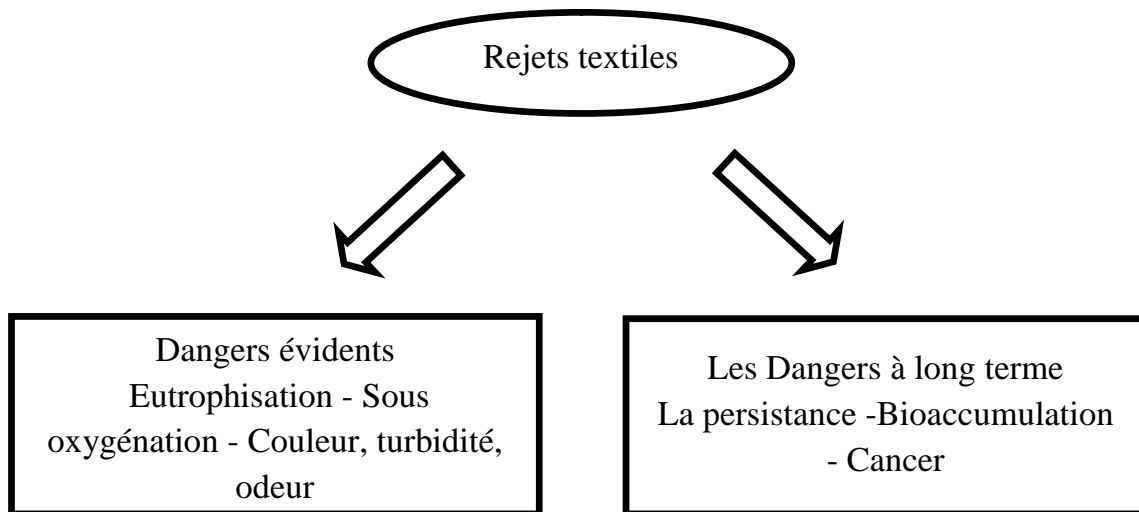
En générale, ce procédé est utilisé pour le traitement des eaux à fortes teneurs en métaux, de l'ordre de quelques g/L, cependant le coût du réacteur (électrolyseur) reste élevé [12].

## I.3 L'industrie textile:

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays, on dispose de bonnes données historiques sur ces rejets

atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

*Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?*



### I.3.1 Utilisation de l'eau dans l'industrie textile :

Aux divers stades de la fabrication, ces industries demandent de grandes quantités d'eaux qui sont l'objet des traitements suivants:

#### I.3.1.1 Adoucissement

Ou déminéralisation des eaux destinées à la préparation du fil, spécialement lorsqu'il s'agit de textile artificiel. (Adoucissement, souvent précédé de décarbonatation des eaux destinées au blanchiment et à la teinture des fibres.

#### I.3.1.2 Traitement

Traitement des eaux d'alimentation des chaudières, dont les volumes d'appoint sont souvent importants.

**I.3.1.3 Déminéralisation**

Déminéralisation des eaux destinées au conditionnement de l'air des salles de filature ou de tissage (osmose inverse, échange d'ions. Le **tableau I.1** résume les activités de l'industrie textile et leurs rejets.

**Tableau I.1:**Présentation des différentes activités d'une entreprise textile et les effluents associés [13] .

Activités	Rejets industriels
Préparation de la laine	Rejets liquides fortement chargés en matières en suspension et matières organiques
Filature	Aucun rejet liquide (exception pour la filature du lin dite mouillée qui permet d'obtenir des fils fins : rejets équivalents à ceux provenant de la préparation de la laine) - rejets gazeux constitués essentiellement de poussières
Tissage/ tricotage	Présence de poussières -présence d'argents d'encollage Mais faible consommation en eau, activité considérée comme peu polluante
Ennoblement -prétraitement (désencollage, désensimage, débouillissage, mercerisage)	Rejets contenant des huiles, des cires, de la soude, des détergents et des produits auxiliaires. Les prétraitements représentent 50% de la pollution organique liée à l'ennoblement (surtout au niveau de désencollage). 7% du volume des effluents liés à l'ennoblement
Teinture	Essentiellement constitués d'eau, de colorants non fixés (colorants utilisés souvent insolubles dans l'eau). 12% du volume des effluents liés à l'ennoblement
Impression	Eaux d'impression : colorants (même type qu'en teinture mais en concentration plus importante), liants, adjuvants (fixation des colorants), épaississant (pour éviter le coulage de la couleur) 10% du volume des effluents liés à l'ennoblement Eaux de vidange et de nettoyage des machines (produits chimiques)
Apprêts chimiques	2% du volume des effluents liés à l'ennoblement rejets gazeux

### I.3.2 Utilisation des colorants dans l'industrie textile :

#### I.3.2.1 Historique des colorants:

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture du papier, de la peau et des vêtements ...etc., jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle. Les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Pékin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Pékin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés naturels[14].

#### I.3.2.2 Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ( $-\text{NO}_2$ ), le diazo ( $-\text{N}=\text{N}-$ ), le nitroso ( $-\text{N}=\text{O}$ ), le thiocarbonyl ( $-\text{C}=\text{S}$ ), le carbonyle ( $-\text{C}=\text{O}$ ), ainsi que les alcènes ( $-\text{C}=\text{C}-$ ). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochrome». Ces groupes auxochrome permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides ( $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{OH}$ ) ou basiques ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{NR}_2$ ). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant colorant le groupe stilbène ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}=\text{CH-C}_6\text{H}_5$ ), les

groupes triarylméthane, acridine, quinoléine, anthraquinone, indigoïde, etc. Le **tableau I.2** donne les principaux groupes chromophores et auxochromes.

**Tableau I.2 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité Croissante [15, 16,17] :

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	amine primaire (Amino -NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	amine secondaire (Méthylamino -NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyle (>C=O)	amine tertiaire (Diméthylamino -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> OU =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
thiocarbonyle (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons
Méthine (-CH=, -CR=)	NH <sub>3</sub> , -COOH, -SO <sub>3</sub> H.
Azométhine (-CH=NH)	Iodi (I)
Azométhine N substitué (-CH=N-)	Bromo (Br <sup>-</sup> )
Azoxy (-N=N OU $\begin{array}{c} \text{-N-} \\ \downarrow \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \end{array}$ -N-)	Chloro (Cl <sup>-</sup> )

L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [18] :

- Résistance à l'abrasion,
- Stabilité photolytique des couleurs,
- Résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

### I.3.2.3 Domaines d'application des colorants [19] :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- 1/ Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale...).
- 2/ Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- 3/ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- 4/ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- 5/ Dans l'industrie des cosmétiques.
- 6/ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

---

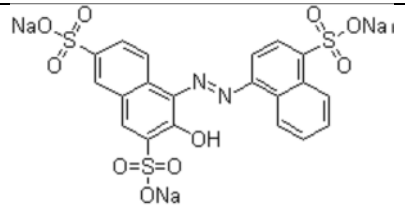
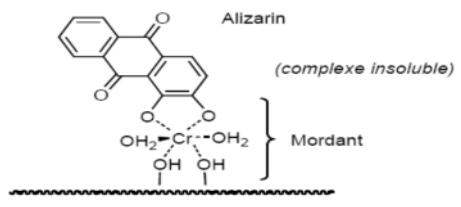
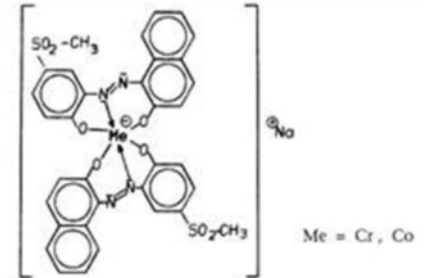
7/ Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

8/ Dans l'imprimerie (encre, papier).

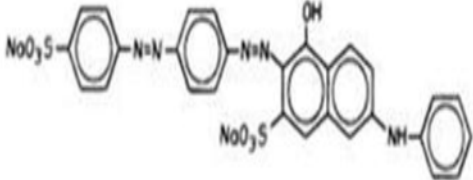
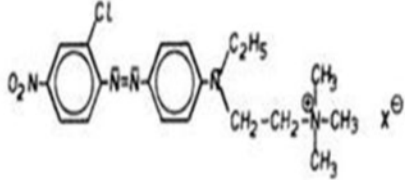
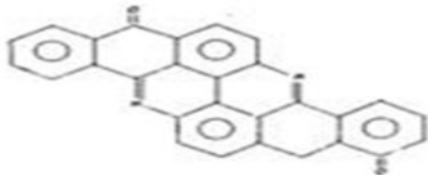
#### **I.3.2.4 Classification des colorants :**

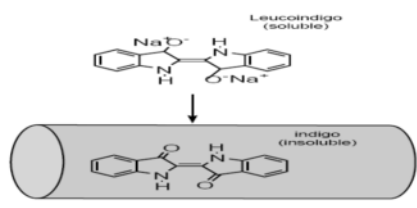
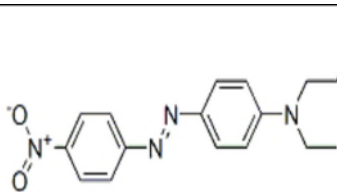
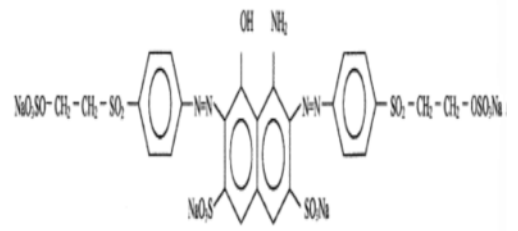
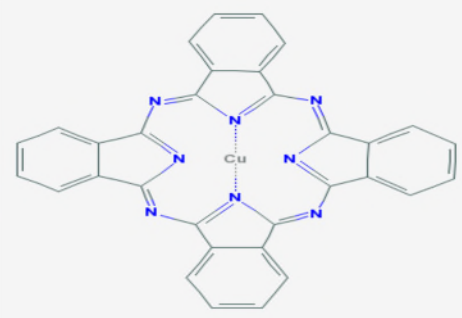
Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats qui sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques...etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. L'ensemble des chromophores ont en commun la présence au sein de l'édifice moléculaire d'une suite de doubles liaisons conjuguées, parmi lesquelles figurent le plus souvent des noyaux aromatiques ou pseudo-aromatiques. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables de types  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ . Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale : la présence de groupes aminés caractérise un colorant basique ; celle des groupes sulfoniques caractérise les colorants acides (même en présence de groupes aminés). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques ; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïque, anthraquinonique et phtalocyanine. Le **tableau I.3** donne la classification des colorants et leurs applications.

Tableau I.3 : Classification des colorants[19]

Colorant	Application	Systèmes	Exemple
Acides	- polyamide (70 à 75 %) - laine (25 à 30 %) soie, fibres acryliques	Azoïques	
Mordant	- laine - soie	Azoïques avec du chrome favorisant sa fixation	
Métallifères	- fibres Polyamides	Mono-Azoïques Contenant des groupements carboxyles et aminés pour former des complexes métallique (Cr, Co, Ni, Cu)	



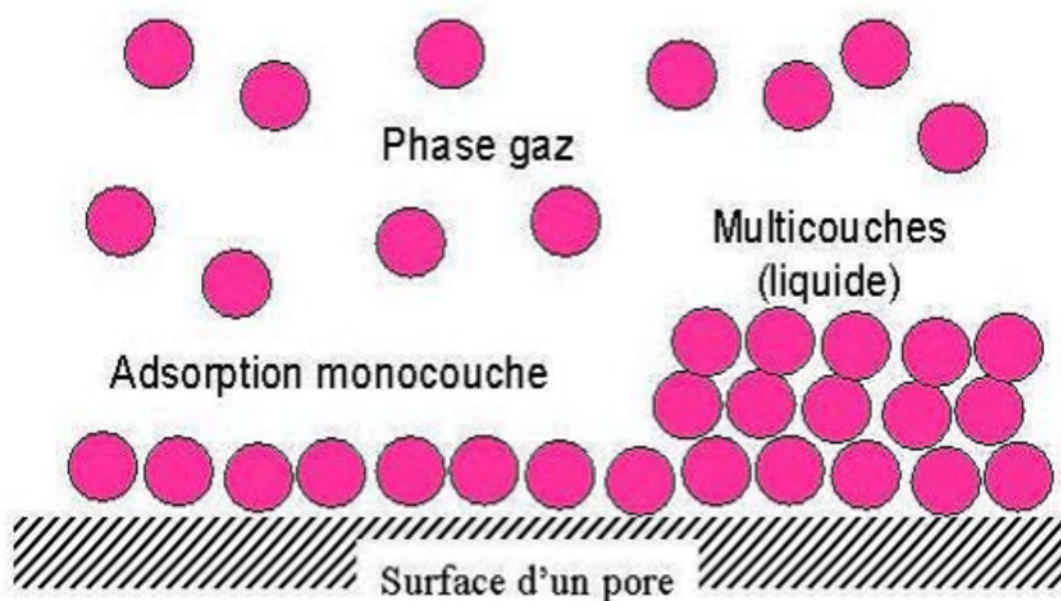
<p>Directs</p>	<p>- viscose, le lin, le jute, la soie, les fibres polyamides et le coton</p>	<p>Azoïques, longues structures moléculaires planes qui permettent à ces molécules de s'aligner avec les macromolécules plates de cellulose</p>	
<p>Basiques (cationiques)</p>	<p>Fibres : acryliques, polyamide</p>	<p>Azoïques contiennent un groupe amine quaternaire</p>	
<p>au Soufre</p>	<p>coton et viscose les polyamides et polyester rarement la soie</p>	<p>structure chimique exacte n'est pas toujours connue</p>	
<p>de Cuve et leurs Leuco- esters</p>	<p>teinture et l'impression du coton et de fibres cellulosiques polyamide et de polyester avec des fibres cellulosiques</p>	<p>indigoïdes et anthraquinoniques</p>	<p>Colorant de cuve</p>  <p>Colorant leuco-esters</p>

			
Dispersés	Polyester fibres cellulosiques fibres de polyamide et d'acrylique	Azoïques 50% - Anthraquinoniques (25 %), + méthine, nitro et naphthoquinone. Caractéristiques : l'absence de groupes de solubilisation et un poids moléculaire faible	
Réactifs		Azotiques, ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifiques capables de former des liaisons covalentes avec le support textile	
Pigments	utilisés dans les procédés d'impression	Les pigments organiques sont en grande partie des dérivés benzoïques. Les pigments inorganiques (minéraux) sont des dérivés de métaux tels que Ti, Zn, Ba, Pb, Fe, Mo, Ca, Al, Ma, Cd , Cr.	

## I.4 Généralité sur l'adsorption

### I.4.1 Principe de l'adsorption:

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé "adsorbat", viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé "adsorbant". Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont faibles, et peuvent par conséquent être rompues "aisément". La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (**Figure I.1**). Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.



**Figure I.1:** Phénomène d'adsorption

### I.4.2 Types d'adsorption :

Il existe deux types de processus d'adsorption : L'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

**I.4.2.1 L'adsorption physique :**

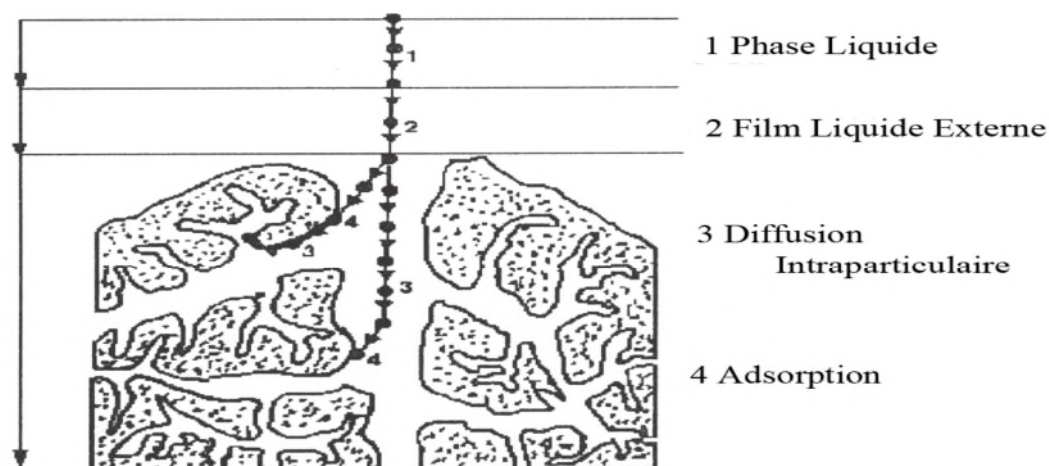
Dans ce cas, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait principalement par les forces de Van der Waals, ainsi que par liaisons hydrogènes et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation (coulombiennes), dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une structure ionique. Ces forces sont de nature physique et interviennent quelle que soit la nature du solide et des molécules. Elles sont attractives et répulsives. Les forces dispersives, caractérisées par London, sont dues à la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque atome, qui induit un moment électrique chez les voisins et conduit ainsi à une attraction entre les deux atomes. Ces forces dépendent donc de la taille du nuage électronique et du nombre d'atomes présents dans la particule. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire. Wang *et coll*[20], dans leur étude, affirment qu'elle est parfaitement réversible, c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Les énergies mises en jeu sont faibles, de l'ordre de 5 à 40 kJ.mol[20]. Les sites d'adsorption ne sont pas spécifiques.

**I.4.2.2 Adsorption chimique :**

Dans ce cas, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. Gisèle Finqueneise [21] définit la formation d'une liaison chimique de surface comme une adsorption accompagnée d'un transfert de charge et d'une distribution de celle-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Les liaisons ainsi formées sont à caractère covalent ou ionique. Le processus est identique à une réaction stœchiométrique. En effet, l'espèce adsorbée peut réarranger de manière importante ses liaisons et donc sa structure moléculaire mais l'adsorbant peut également subir des changements du même type. La structure de ce dernier peut être légèrement affectée par la présence des molécules adsorbées. Les atomes de surface peuvent aussi tendre vers de nouvelles positions d'équilibre en se déplaçant perpendiculairement ou parallèlement à la surface. D'autre part, les modifications du taux de couverture et la co-adsorption influencent fortement l'état de la liaison, la position et l'orientation des espèces adsorbées. Augmenter le taux de couverture en espèces adsorbées ne mène pas seulement au remplissage séquentiel des sites de liaisons mais aussi à l'affaiblissement marqué de l'état de liaison adsorbat-adsorbant. Cet effet influence le temps de séjour de l'espèce sur la surface, son comportement durant la chimisorption et les réactions chimiques de surface. Le processus est moins réversible et même parfois irréversible. Les énergies mises en jeu sont supérieures à 40 kJ.mol<sup>-1</sup>[22].

### I.4.3 Mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La **Figure I.2** représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.2 :** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

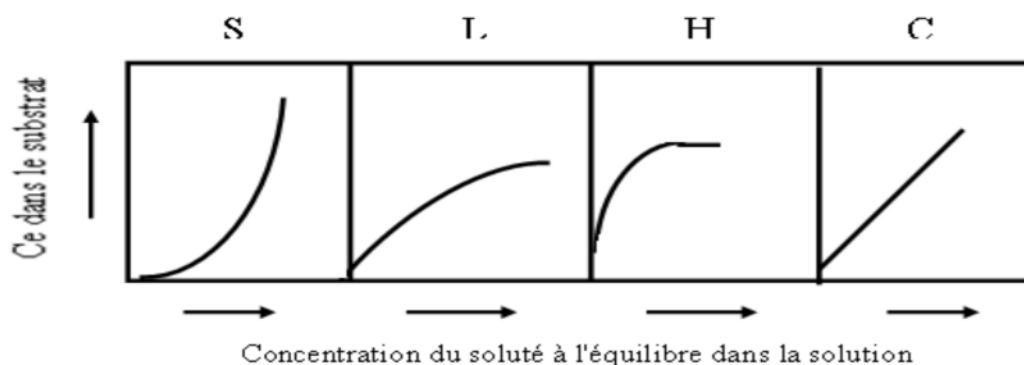
### I.4.4 Isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant – adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes

isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

#### I.4.5 Classification des isothermes d'adsorption :

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition constante). La **Figure I.3** illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure I.3** : Classes des isothermes d'adsorption selon Giles *et coll.* [23]

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [23] :

- ✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

##### I.4.5.1 Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce

cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

#### **I.4.5.2 Classe S :**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption fort avec le solvant [24].

#### **I.4.5.3 Classe H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules du soluté [24].

#### **I.4.5.4 Classe C :**

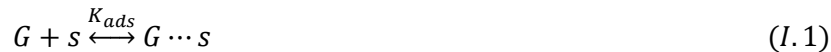
Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [24].

#### **I.4.6 Modèles d'isothermes :**

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ils expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principaux modèles utilisés.

**I.4.6.1 Modèle de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir décrit souvent les réactions d'adsorption. Ce modèle permet de déterminer la quantité maximale adsorbée ( $Q_{max}$ ) et la constante d'adsorption ( $K_{ads}$ ). Ce modèle a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène. La molécule du gaz adsorbée se fixe sur un site qui devient un centre actif. On peut donc formuler l'adsorption comme une réaction chimique :



La thermodynamique nous permet de donner l'équation de l'isotherme. La loi d'action de masse à l'équilibre s'écrit :

$$K_{ads} = \frac{[G \cdots s]}{[s] \cdot P} \quad (I.2)$$

Où  $P$  est la pression à l'équilibre.

Si  $S$  est le nombre de sites libres et  $S_0$  est le nombre total de sites, la fraction de sites occupés ou degré de recouvrement de la surface est donnée par :

$$\theta = \frac{(S_0 - S)}{S_0} = [G \cdots s] \quad (I.3)$$

$$1 - \theta = \frac{S}{S_0} = [s] \quad (I.4)$$

$$K_{ads} = \frac{\theta}{(1 - \theta) \cdot P} \quad (I.5)$$

$$\theta = \frac{K_{ads} \cdot P}{(1 + K_{ads} \cdot P)} \quad (I.6)$$

A l'équilibre d'adsorption, une quantité adsorbée  $Q_e$  vérifie :

$$Q_e = Q_{max} \cdot \frac{K_{ads} \cdot P}{1 + K_{ads} \cdot P} \quad (I.7)$$

Où  $Q_{max}$  est la quantité maximale adsorbée ( $\theta = 1$ ).

Pour l'adsorption de molécules en solution aqueuse, la pression  $P$  est remplacée par la concentration à l'équilibre,  $C_e$  l'équation devient donc :

$$Q_e = Q_{max} \cdot \frac{K_{ads} \cdot C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (I.8)$$



Le modèle de Langmuir est appliqué seulement si les conditions suivantes sont réunies : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface du catalyseur est limité, (ii) Le site ne peut adsorber qu'une seule molécule, (iii) la surface du catalyseur ne peut être recouverte qu'au maximum par une couche, (iv) la réaction d'adsorption est réversible, (v) la surface est énergétiquement homogène et (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'équation (I.8) peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_{ads.}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (I.9)$$

La pente et l'ordonnée à l'origine du graphe  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  nous permet de déterminer  $Q_{max}$  et  $K_{ads.}$ .

#### I.4.6.2 Modèle de Freundlich :

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [25]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.10)$$

Avec :

$Q_e$ : quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_F$  et  $1/n$  sont les constantes de Freundlich, indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [26] :

$$\ln Q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.11)$$

En traçant  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$ , on obtient une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_F$

## I.5 La photocatalyse hétérogène

### I.5.1 Introduction:

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan *et coll.*[27] en 1994, affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [28].

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants.

La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur.

### I.5.2 Le catalyseur :

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface.

La vitesse  $V$  d'une réaction catalytique se définit théoriquement comme le nombre de moles de réactif transformé par unité de temps et par une surface unité du catalyseur. La surface réelle

d'une quantité donnée de catalyseur étant parfois difficile à connaître, on préfère dans la pratique définir  $V$  par rapport à l'unité de masse de ce catalyseur :

$$V = A_c \times \exp\left(-\frac{E_c}{RT}\right) \times g(C_k) \quad (I.12)$$

$V$  et  $A_c$  étant exprimés en  $\text{mol.s}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ . La fonction  $g(C_k)$  correspond à la fonction des concentrations.

La réaction ayant lieu non pas dans tout le volume d'une phase fluide, mais à l'interface solide/fluide, la formation des espèces adsorbées actives implique un transport des molécules vers la surface, suivie d'adsorption. La réaction de surface donne des produits qui doivent d'abord se désorber du solide, puis migrer dans la phase fluide. Un cycle catalytique se déroule donc en cinq étapes:

- Transfert des réactifs vers la surface du solide :

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux  $J_i$  ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ ) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration  $C_i$  de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz.

- Adsorption des réactifs sur le catalyseur :

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et il y a formation de liaisons avec la surface. Ces espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui, réagissant entre eux, permettront à la réaction de se dérouler suivant un mécanisme différent de l'activation thermique.

- Interactions entre réactifs adsorbés à la surface :

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées intervenant réellement dans une transformation.

- Désorption des produits de la surface catalytique :

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être régénérés après désorption des produits.

- Transfert des produits quittant le catalyseur.

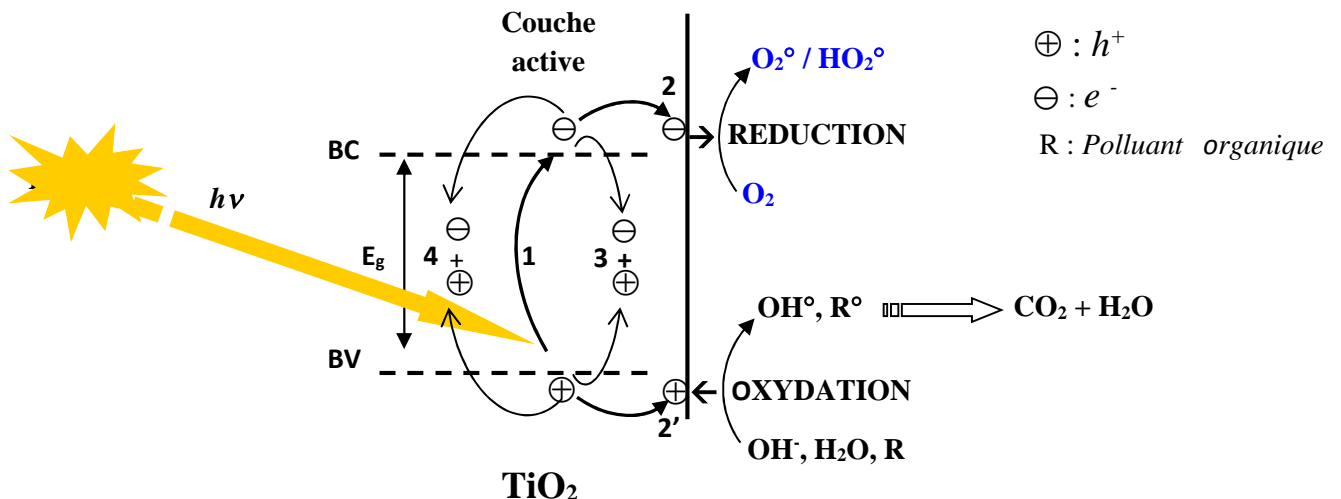
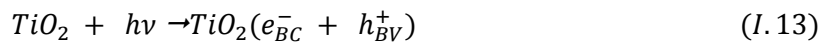
En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. La compréhension de l'acte catalytique nécessite entre autres :

- de bien connaître la structure superficielle du solide, qui peut différer de sa structure massique .
- d'identifier les espèces adsorbées et, parmi elles, les intermédiaires actifs .
- d'établir la séquence d'étapes élémentaires traduisant la filiation entre les intermédiaires actifs conduisant à la transformation ; c'est l'objet de la cinétique.

**I.5.3 Mécanisme photocatalytique de TiO<sub>2</sub> :**

La photocatalyse hétérogène en présence de semi-conducteur est un procédé d'oxydation avancée (POA) très efficace, elle a été employée dans des processus de purification d'eau des polluants et des contaminants d'origine naturelle et humaine. Elle a fait son apparition dès les années soixante dix [29] .

Le mécanisme photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (**figure I.4**) (eq. I.13). Un électron passe de la bande de valence (BV) à la bande de conduction (BC), en créant un site d'oxydation (un trou h<sup>+</sup>) et un site de réduction (un électron e<sup>-</sup>) (processus 1) [30] :



**Figure I.4:** Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

La probabilité du transfert d'électron dans le système photocatalyseur – adsorbant (oxydant, substrat) est déterminée par la position relative de la bande de valence, de la bande de conduction, et de la valeur du potentiel d'oxydation et de réduction (POR) de l'oxydant et du substrat. La photogénération des charges électriques est dans un équilibre dynamique. Leur recombinaison réduit sensiblement le rendement du quantum du processus photocatalytique.

Les potentiels d'oxydation et de réduction de l'oxydation de l'eau, des ions hydroxyles, et de la plupart des composés organiques sont situés au-dessous d'POR de la réduction des trous photogénérés ( $> 2,15$  par rapport à l'ENH) dans un domaine large du pH, dû à la formation des radicaux hydroxyles et des radicaux des cations organiques à la surface de photocatalyseur sont des processus thermodynamiquement possibles [31] :

Les trous  $h^+$  ainsi créés réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $OH^-$  adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations I.14, I.15 et I.16) en formant des radicaux hydroxyles et  $R^\circ$  (processus 2', **figure I.4**) [32] :



Les électrons, quant à eux, réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes (processus 2) [33], hydroperoxyde et du peroxyde d'hydrogène. Ces réactions limitent la recombinaison des charges (équations I.17, I.18 et I.19) :



Le peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  est formé aussi pendant l'interaction des hydroxydes et de la recombinaison des radicaux hydroxyles (équations I.20 et I.21) :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à une réaction de recombinaison électron/trou, qui est très rapide, de l'ordre de la picoseconde (processus 3 et 4) [34] (équation I.22) :



Cette dernière réaction explique l'importance des molécules de l'eau et de l'oxygène dans le mécanisme photocatalytique[35]. La recombinaison électron/trou est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99.9% [36].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique des matériaux semi-conducteurs : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux, tels que les métaux de transition (Pt, Pd, Au, Ni, Cr, Mo, Nb, W, Mn, Fe, Ce, Co, etc.) (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible), le greffage de la surface des polymères des photocatalyseurs ou l'utilisation de systèmes mixtes métal – oxyde, etc. [33,38, 39, 40] .

Plus récemment, l'étude de l'utilisation d'agent sacrificiel solide tel que l'oxalate de calcium en combinaison avec les catalyseurs  $TiO_2$  et  $ZnO$  a été réalisée [41, 42] .

### I.6 Les matériaux semi-conducteurs :

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et sa bande de valence égale à  $h\nu_0$ , l'excitation de ce dernier par un photon  $h\nu$  comporte les points suivants [43,44, 45].

-  $h\nu > h\nu_0$  :

Quand un photon ayant une énergie supérieure à  $h\nu_0$  est absorbé par un photocatalyseur, certains de ses électrons de valence peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. Il y a formation d'une paire électron/trou, l'énergie restante ( $h\nu - h\nu_0$ ) est perdue comme chaleur. La présente partie de déperdition d'énergie peut être réduite en choisissant la lampe UV avec la longueur d'onde principale appropriée.

-  $h\nu < h\nu_0$  :

Un photon ayant une énergie inférieure à  $h\nu_0$  ne peut pas exciter une paire d'électron/trou, et il est gaspillé comme chaleur. Ce genre de photons peut être diminué en améliorant la technologie de fabrication des lampes UV.

- Énergie réfléchie de lumière :

Quand la lumière UV illumine la surface des catalyseurs, une certaine lumière est réfléchie par les catalyseurs. Une part de la lumière non réfléchie est absorbée par la surface des catalyseurs, et

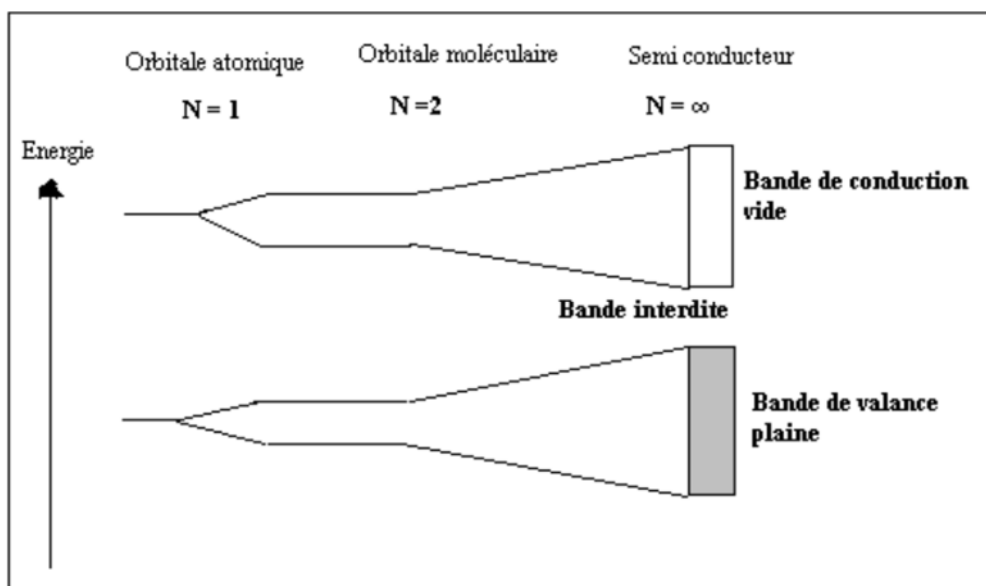
l'autre partie est absorbée par la surface d'autres objets. Nous pouvons diminuer ces déperditions d'énergie en diminuant la réflectivité des catalyseurs.

- Energie de lumière transmise :

Une partie de la lumière qui illumine la surface des catalyseurs traverse les catalyseurs et est absorbée par des appuis. Ces déperditions d'énergie peuvent être évitées en augmentant l'épaisseur des films de catalyseur.

- Energie de recombinaison de l'électron trou :

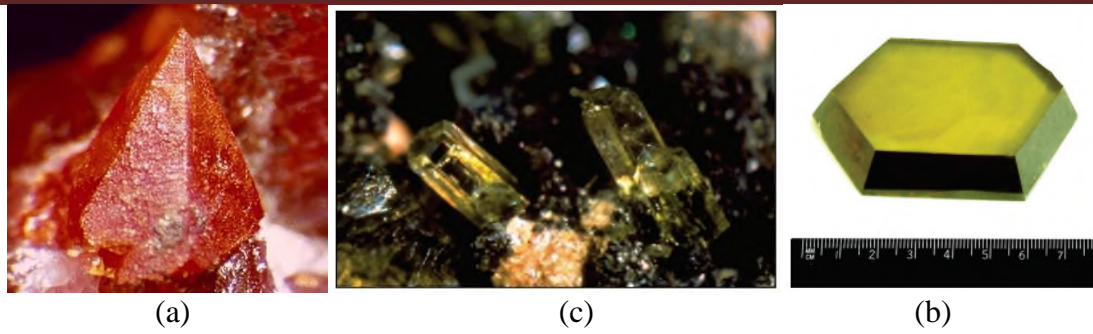
Dans le cas des métaux, la durée de vie des électrons et des trous excités est extrêmement courte à cause de la densité d'états continue. Lors de l'excitation des paires électron/trou par des photons recombinants, ces photons ne sont pas utilisés efficacement mais sont libérés comme chaleur. Le taux de recombinaison de l'électron/trou augmente relativement au taux de transfert dièdre de charge avec l'augmentation de l'intensité de la lumière, qui mène à une faible efficacité de quantum. La présente partie d'énergie peut être diminuée en employant des intensités de la lumière appropriées [46, 44, 43] .



**Figure I.5 :** Niveaux d'énergie des électrons dans un solide semi-conducteur

### I.7 L'oxyde de Zinc :

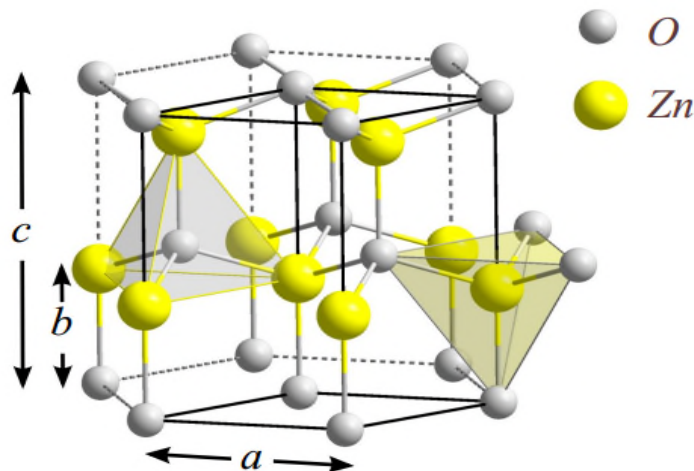
Le matériau ZnO se trouve à l'état naturel sous forme de « Zincite » (**Figure I.6 (a,b)**). Il peut également être synthétisé de manière artificielle sous forme massive (**figure I.6 (c)**).



**Figure I.6** : Oxyde de Zinc (ZnO) massif sous forme naturelle (a) et (b) et provenant de synthèse hydrothermal (c). Sa couleur varie suivant les impuretés qu'il contient : sa couleur rouge par exemple, est due à la présence de manganèse au sein du matériau ; pur, il est transparent.

L'oxyde de zinc est un matériau polyvalent occupant une place de choix dans des domaines très différents. Par exemple, sa capacité à absorber les rayons UV fait de lui un composé très présent dans l'industrie pharmaceutique (crèmes solaires). De plus, grâce aux progrès des techniques d'élaboration des semi-conducteurs il est devenu possible de réaliser des structures de très bonne qualité en couches minces ou sous forme de nanostructures. Quant à ses propriétés physiques, sa large bande interdite directe (3,3 eV à température ambiante) et sa forte liaison excitonique (60 meV), permettent d'envisager des dispositifs aux propriétés d'émissions améliorées à température ambiante. L'oxyde de zinc (et ses alliages), est donc un matériau très prometteur dans le domaine de l'optoélectronique.

Au niveau structural, il s'agit d'un cristal de forme wurtzite, composé d'un réseau hexagonal et d'un motif de deux atomes (zinc et oxygène) sur chaque nœud du réseau (**figure I.7**).



**Figure I.7**: Structure cristalline du ZnO avec paramètres de maille :  $a = 3.250 \text{ \AA}$  et  $c = 5.207 \text{ \AA}$  [47]



L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70 [48]. L'étude et la croissance de ce matériau reviennent en force depuis deux à trois ans en raison de ses propriétés fondamentales attractives, de son large gap direct, de sa grande énergie de liaison d'excitation, de sa structure cristallographique de type hexagonale compacte stable et de sa non-toxicité [49,50, 51, 52].

Le tableau I.4 présente quelques propriétés structurales et électriques du matériau ZnO.

**Tableau I.4** : Propriétés structurales et électriques du ZnO [53,54, 55].

Propriétés	Valeurs
Paramètre du réseau à 300 K : $a_0$ (nm) $c_0$ (nm) $a_0/c_0$	0,32495 , 0,52069 1.602 (structure idéale)
Densité (Kg/m <sup>3</sup> )	5606
Phase stable à 300 K	Wurtzite
Point de fusion (°C)	1975
Conductivité thermique	0.6 - 1.2 W cm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
L'énergie de Gap (eV)	3.0 -3.3
Concentration d'électron intrinsèque (/cm <sup>3</sup> )	type n : >10 <sup>20</sup> électrons ; intrinsèque : 10 <sup>6</sup> électrons ; type p : < 10 <sup>17</sup> trous.
L'énergie de liaison d'exciton (meV)	60
Masse effective de l'électron	0.24
Masse effective du trou	0.59
Mobilité de Hall des électrons à 300°K	200 cm <sup>2</sup> /V/s
Mobilité de Hall des trous à 300°K	5 - 50 cm <sup>2</sup> /V/s
Valence	2
Résistivité intrinsèque à 300°K (Ω cm)	10 <sup>10</sup>
Dopants type n	Ga , Al , In,
Résistivité type n (Ωcm)	10 <sup>-4</sup> 10 <sup>-1</sup>
Dopants type p	Li, Cu, N
Résistivité type p (Ω cm)	10 <sup>6</sup> - 10 <sup>12</sup>
Energie de cohésion de la liaison Zn-O (eV)	-5.658
Point de fusion à 1.06 Bars (°C)	1975

Chaleur spécifique ( $\text{w.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 20°C	37
à 1000°C	4
$E_g(\text{eV})$ à 27°C.	3.1~3.2
La force de cohésion des excitons (meV).	60
Liaison Zn-O (Å).	2.06
Liaison O-O (Å).	5.303
Liaison Zn-Zn (Å).	5.304
masse volumique ( $\text{gcm}^{-3}$ )	7.72

### I.8 Paramètres affectant le procédé photocatalytique :

Beaucoup de facteurs affectent le taux de réaction photocatalytique ; une distinction peut être faite entre les paramètres opératoires et ceux en rapports avec les caractéristiques du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tel que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, le dosage du catalyseur, la température, le débit de circulation, le débit de l'oxygène et la présence des ions en solution. Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites [56]).

### I.9 Modèle cinétique en catalyse hétérogène :

Le modèle de Langmuir Hinshelwood reste le modèle le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [44] :

- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption, l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution.
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique ( $V$ ) est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée ( $Q$ ), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté ( $\theta$ ).

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{LH}\theta = K_{LH}\frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (I.23)$$

D'après l'équation de Langmuir qui décrit l'adsorption

$$Q_e = \frac{K_{ads} \cdot Q_{max} C_e}{1 + K_{ads} \cdot C_e} \quad (I.24)$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale  $V_{LH}$  comme fonction de la concentration  $C$  :

$$V_{LH} = \frac{K_{ads} \cdot K_{LH} C}{1 + K_{ads} C} \quad (I.25)$$

$$\frac{1}{V} = \frac{1 + K_{ads} C_0'}{K_{LH} K_{ads} C_0'} \rightarrow \frac{1}{K_{LH}} + \frac{1}{K_{LH} K_{ads} C_0'} \quad (I.26)$$

La linéarité du tracé de  $1/V_0$  en fonction de  $1/C_0$  permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne  $1/K_{LH}$  et la pente de la droite donne  $1/K_{LH} k_{ads}$  [57, 44] .

### I.10 Applications spécifiques à la photocatalyse :

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines en particulier [58] :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau.
- Potabilisation de l'eau.
- Purification de l'air.
- Elimination des odeurs.
- Détoxification des eaux de rinçage de matériel agricole ou industriel.
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industrie textile).

### I.11 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse :

#### I.11.1 Les avantages de la photocatalyse : [60, 19, 61]

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.

- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- ZnO Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique

### **I.11.2 Les inconvénients de la photocatalyse :**

- Limitation par le transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

## **I.12 Les polymères**

### **I.12.1 introduction :**

Les matières plastiques ou en langage de chimie « les polymères » sont des éléments constitués de macromolécules elles-mêmes constituées de nombreux enchaînements répétés d'un même motif, c'est-à-dire le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. A la différence des matériaux conducteurs, les polymères ne peuvent pas conduire le courant électrique, mais peuvent être utilisés comme isolants ou diélectriques. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes. Parmi les polymères on trouve :

(i) Les thermoplastiques qui ont la propriété de devenir malléables quand ils sont chauffés, ce qui permet leur mise en œuvre,

- (ii) Les thermodurcissables qui ont la propriété de durcir sous l'action de la chaleur ou par ajout d'un additif,
- (iii) Les élastomères qui ont la propriété de se déformer de manière réversible.

A côté des polymères « usuels », il existe une catégorie de polymères moins connue: les polymères conjugués. Ils se différencient des autres polymères par la présence d'un squelette riche en doubles liaisons et en noyaux aromatiques (Polyaniline) ce qui permet une délocalisation des électrons [61, 62]. Ils ont l'avantage de combiner les propriétés mécaniques des polymères et les propriétés électriques des métaux. Il est possible de moduler la conductivité électrique du polymère moyennant l'introduction contrôlée de molécules donneuses ou accepteuses d'électrons (c'est le phénomène de dopage) faisant alors passer le polymère de l'état d'isolant à celui de conducteur [63]

Plus récemment on a cherché à améliorer certaines propriétés des matériaux ou leur apporter des propriétés nouvelles, en raffinant leur structure (en volume, en surface) ou en incorporant des objets de taille nanométrique, les nano-objets. La faible taille de ces nano-objets permet par exemple d'augmenter les surfaces d'échanges et la réactivité, ce qui offre de nombreux avantages en terme de renfort, d'efficacité, de leur conférer des propriétés optiques spécifiques, cette taille étant inférieure à la longueur d'onde de la lumière visible et de rendre conducteur électrique des isolants, c'est le cas par exemple de polymères chargés de nanoparticules métalliques [64, 65].

### I.12.2 Les polymères conducteurs intrinsèques :

A partir des années 50, des applications spécifiques exigent la conception de nouveaux matériaux associant les propriétés mécaniques des polymères classiques et les propriétés électriques des conducteurs. Ces nouveaux matériaux, constitués de polymères possédant une conductivité électrique importante, sont nommés « polymères conducteurs ». Les premiers polymères conducteurs ont été élaborés par l'ajout de charges conductrices extérieures telles que des poudres ou des fibres métalliques ou encore du noir de carbone dans une matrice de polymère isolant « dit hôte ». La conductivité est assurée par un phénomène de percolation de ces charges conductrices lorsque leur concentration atteint un certain seuil. Toutefois, pour obtenir une bonne conductivité, le taux de charge doit généralement dépasser 30% de la masse totale [66], et la diminution du taux de polymère hôte entraîne une dégradation des propriétés mécaniques des composites.

C'est en 1974 que le chimiste Hideki Shirakawa, de la Tokyo Metropolitan University au Japon, a découvert par accident le premier polymère conducteur intrinsèque (PCI) [67]. Il s'agissait d'un film de polyacétylène (PAC) de couleur argentée. Pour polymériser son matériau, Hideki Shirakawa avait utilisé une quantité mille fois trop importante de catalyseur. Suite à cette expérience est née une étroite collaboration entre Hideki Shirakawa, le chimiste Alan G. Mac

Diarmid et le physicien A. J. Heeger de l'université de Pennsylvanie aux Etats Unis. Ensemble, ils ont travaillé sur la synthèse des PCI. En 1977, ils ont réussi à augmenter la conductivité du PAC dopé de 11 ordres de grandeur (de l'ordre de  $10^{-9}$  S/cm à 102 S/cm) [68]. Par la suite une cascade de travaux scientifiques, dont une maladresse de manipulation faisait l'origine, a abouti 26 ans plus tard en 2000, à l'attribution à ces 3 chercheurs du prix Nobel de chimie.

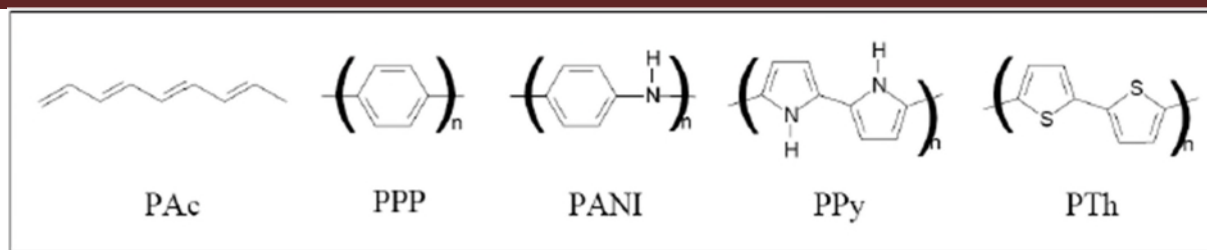
### I.12.3 Dopage et structure des polymères conducteurs :

Tous les PCI sont réalisés à partir de matériaux polymères conjugués. Il s'agit de polymères qui ont la particularité de se présenter sous la forme de molécules reliées ensemble par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles. Ceci permet d'avoir, tout au long de la chaîne moléculaire, une légère délocalisation des charges qui assurent ces liaisons conjuguées. Dans cet état, les PCI ont des propriétés qui se rapprochent de celles d'un semi-conducteur.

Pour le rendre conducteur, il est nécessaire d'effectuer un dopage sous la forme d'une oxydation ou d'une réduction. Ce terme « *dopage* » est emprunté de la physique des semi-conducteurs, bien que le dopage des polymères conducteurs intrinsèques présente une nature chimique totalement différente. L'effet du dopage est d'accentuer très fortement la délocalisation des charges électroniques. La structure électronique ainsi constituée permet le déplacement par sauts des charges le long de la chaîne carbonée et le polymère devient conducteur.

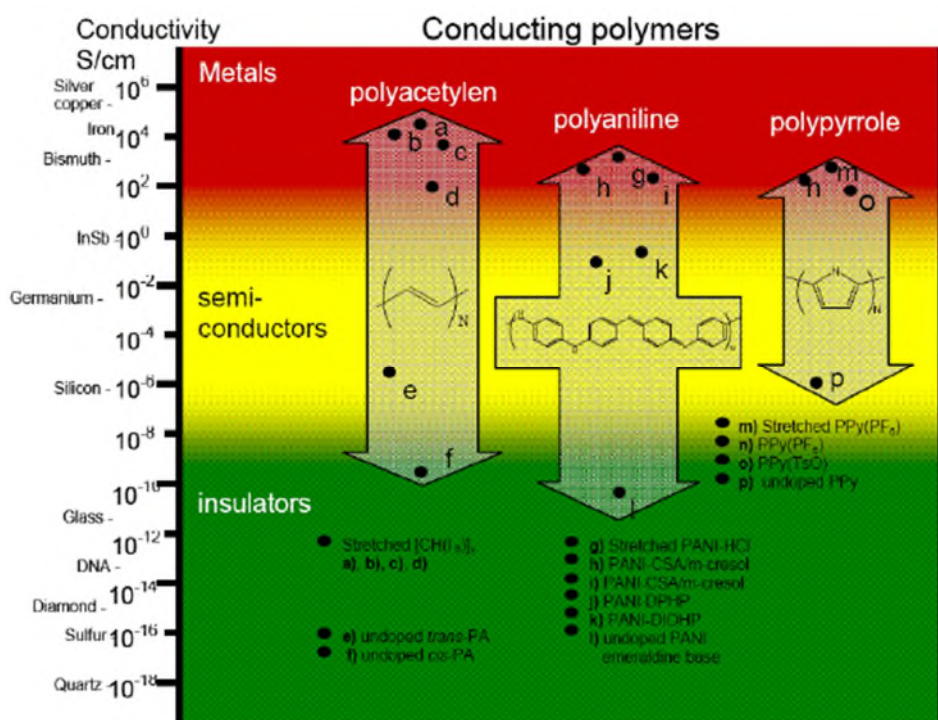
Parmi tous les PCI, la conductivité maximale rapportée à ce jour est de l'ordre de  $10^7$  S/m ce qui est comparable à celle du cuivre ( $5.7 \times 10^7$  S/m). Ce record a été atteint avec du PAC par N. Theophilou et coll. en 1987 [69], puis par Jun Tsukamoto et coll. en 1990 [70]. Malgré sa forte conductivité, le PAC n'est pas un bon candidat pour concurrencer les métaux. Les caractéristiques chimiques qui lui ont donné sa conductivité électrique sont malheureusement responsables de son instabilité à l'oxygène de l'air.

A la suite de ces premiers travaux effectués sur le PAC, les recherches se sont orientées sur le développement de nouvelles familles de polymères conducteurs électroniques stables en atmosphère ambiante. Rapidement, d'autres polymères conjugués ont pris la relève (**Figure I.8**) : le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophène (PTh) ou encore la polyaniline (PANI). Malheureusement ces nouveaux systèmes n'atteignaient jamais la conductivité électrique du PAC dopé. Au cours de ces deux dernières décennies, les efforts de recherche ont porté : (i). d'une part sur l'ingénierie et la synthèse de ces polymères de façon à en contrôler les propriétés électriques, optiques et la mise en œuvre (solubilité en particulier), ainsi que l'amélioration de la tenue au vieillissement, (ii). d'autre part sur la compréhension des mécanismes fondamentaux de transport dans les polymères conjugués au sens large.



**Figure I.8 :** Formule topologique de principaux polymères conducteurs électroniques possédant un système  $\pi$  conjugué.

Les principaux PCI stables à l’ambiante sont le polyparaphénylène (PPP), le polypyrrole (PPy), le polythiophene (PTh) ou encore la polyaniline (PANI). Parmi eux, la polyaniline semble être le meilleur candidat étant donné la forte stabilité chimique, le bas coût de monomère aniline, les nombreux dopages potentiels existant pour faciliter la mise en œuvre [71,72] et la facilité de contrôler la conductivité par le taux de dopage. Dans la **figure I.9**, nous montrons les valeurs de conductivité électrique des principaux PCI en fonction de la procédure de dopage. A des fins de comparaisons est indiquée également la conductivité de matériaux plus « classiques » allant de l’isolant au conducteur en passant par le semi-conducteur.



**Figure I.9 :** Conductivité électrique de divers PCI (en fonction de la procédure de dopage) et de matériaux classiques [73].



### I.12.4 Transport électronique dans les polymères conducteurs :

Du point de vue phénoménologique, le comportement électronique des polymères conducteurs se situe généralement entre celui des métaux et celui des semi-conducteurs. Dans les métaux, lorsque la température augmente le nombre de collisions des porteurs de charge augmente, le nombre de porteurs reste constant, et la conductivité diminue. Au contraire dans les semi-conducteurs, l'excitation thermique permet de libérer les porteurs de charge. Leur nombre décroît exponentiellement vers les basses températures, ce qui provoque une baisse exponentielle de la conductivité. Concernant la plupart des polymères conducteurs, la conductivité décroît également lorsque la température diminue, mais de façon plus lente qu'une exponentielle comme le montre par exemple la polyaniline. Notons que le nombre de porteurs reste, en première approximation, sensiblement indépendant de la température [74].

Afin de mieux comprendre les particularités du mécanisme de transport, différents modèles ont été proposés :

- Le modèle «*Charging Energy Limited Tunneling*» (CELT) [75] : Certains polymères conducteurs peuvent être comparés à des métaux granulaires constitués de particules métalliques dispersées dans un diélectrique. Ce modèle permet de décrire la conductivité de ce genre de système.
- Le modèle de Mott (appelé aussi «*Variable Range Hopping*») [76] : Selon N. Mott, l'auteur de cette théorie, dans les matériaux désordonnés lorsque la localisation des états électroniques se situe autour du niveau de Fermi, la conduction électrique à basse température est dominée par des sauts de charge à distance variable.
- Le modèle *quasi-unidimensionnel* [77] : Le matériau est considéré constitué par l'assemblage en parallèle des chaînes de polymère où la conduction ne peut se faire que dans une seule direction. De ce fait, la conductivité macroscopique totale dépend des processus de sauts inter-chaîne.

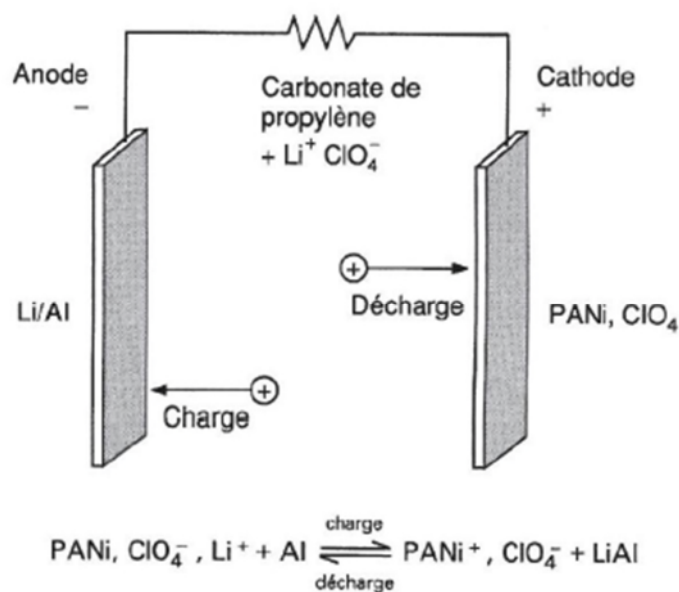
### I.12.5 Applications des polymères conducteurs :

Depuis la découverte des polymères conducteurs, les chercheurs travaillent d'une part à maîtriser la mise en œuvre de ce nouveau matériau et d'autre part à développer les applications industrielles. Même si du point de vue électrique les performances du PAC restent encore en dessous de celles des métaux, de nouvelles applications associant les propriétés électriques proches des métaux et les propriétés mécaniques proches des plastiques apparaissent de nos jours.



**Batteries rechargeables organiques [78, 79] :**

Une des premières applications industrielles des polymères conducteurs concernait la réalisation de batteries rechargeables organiques. Dans les années 80, T. Nakajima et T. Kawagoe de la société Bridgestone au Japon ont utilisé la polyaniline (PANI) dopée comme constituant de batteries [80]. Grâce à son faible poids spécifique et à sa charge spécifique importante, la PANI peut être une candidate très prometteuse pour la fabrication de batteries innovantes. Un exemple de batterie développée par Bridgestone est donné dans la **figure I.10**. Une des électrodes est réalisée à partir de PANI, et l'autre électrode par le composé lithium/aluminium. Au cours de la décharge, la PANI se dédope et relâche des anions dans l'électrolyte tandis que le lithium libère des électrons pour former des ions  $\text{Li}^+$ . A la charge, c'est la réaction inverse, l'ion  $\text{Li}^+$  redevient du lithium et se dépose sur Li/Al. La capacité d'une telle batterie est de l'ordre de 150 Ah/kg. Cela est tout à fait honorable en comparaison de batteries classiques. A titre d'exemple la batterie Ni/Cd présente une capacité de l'ordre de quelques dizaines d'Ah/kg. [81].

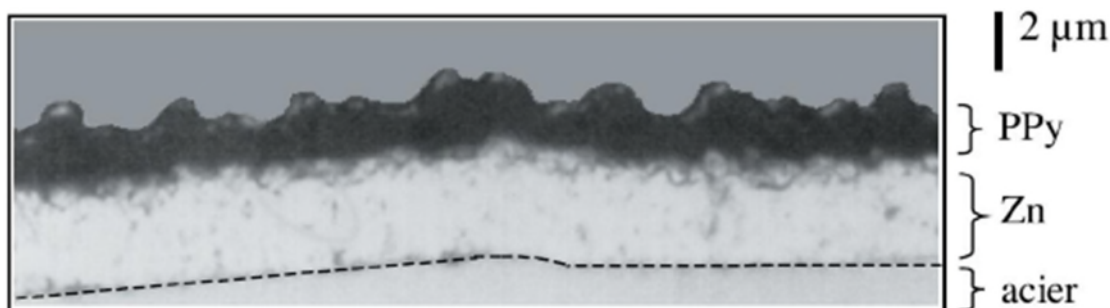


**Figure I.10 :** Principe de la batterie polyaniline développée par Bridgestone[81].

**Protection des métaux contre la corrosion [82, 83].**

Les pièces en acier ne sont pas capables de résister à des conditions très agressives telles que la pollution atmosphérique ou autres produits corrosifs. La propriété anti-corrosive des polymères conducteurs peut optimiser la protection tout en gardant la conductivité de l'acier. Pour cela, il

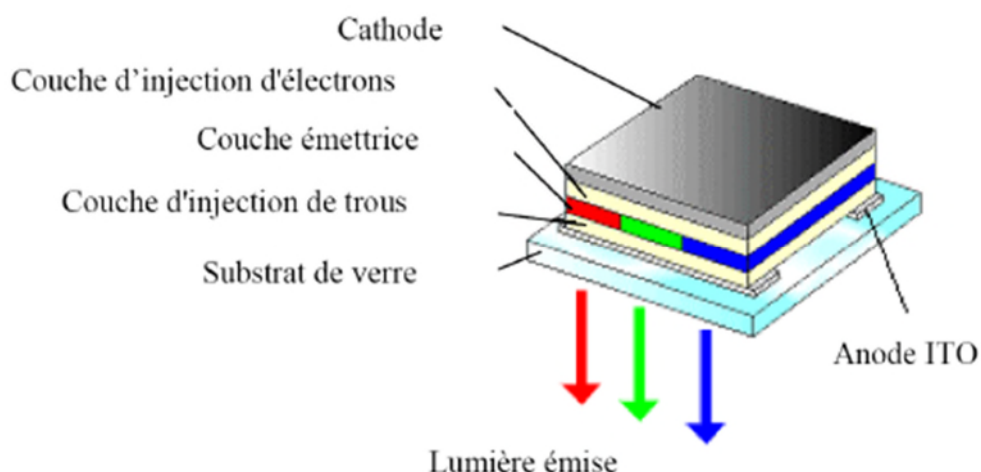
suffit de créer une « barrière » entre l'acier et le milieu extérieur grâce à l'application d'une couche de polymère. Un exemple de couche protectrice est montré dans la **figure I.11**.



**Figure I.11:** Coupe micrographique d'un dépôt de polypyrrole (PPy)/Zn sur acier [83].

### Diodes électroluminescentes organiques (OLED) [74, 84] :

L'OLED est une technologie d'affichage lumineux qui vise à remplacer peu à peu les affichages à cristaux liquides (LCD). Le principe des diodes électroluminescentes est de convertir de l'énergie électrique en énergie lumineuse. Une cellule OLED typique est montrée dans la **figure I.12**, elle est constituée d'une structure de multicouches organiques, incluant les couches d'injection des trous et des électrons, et une couche émettrice. Ces couches sont prises en sandwich entre une anode transparente et une cathode métallique. Lorsque la cellule est excitée par un courant, les charges positives et négatives se combinent dans la couche émettrice pour produire de la lumière.



**Figure I.12 :** Schéma d'une cellule typique de l'OLED[74].

Le plus grand intérêt des OLED à base de polymères conducteurs est de pouvoir produire des écrans flexibles. La dernière génération d'écran flexible a été intégrée dans un ordinateur portable et

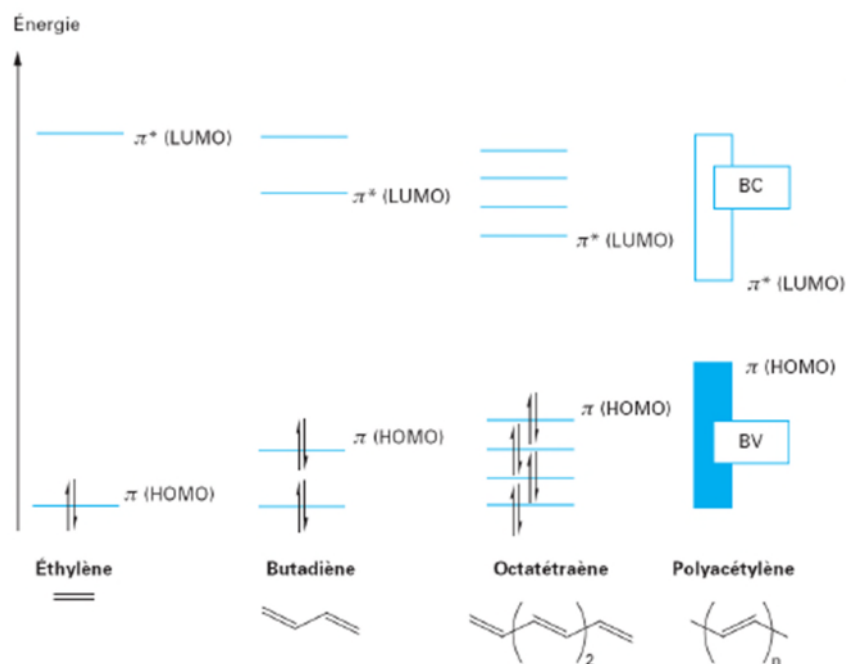
présentée par SONY pendant le CES 2009 (Consumer Electronics Show) à Las Vegas [85, 86]. Le concept de PC est entièrement basé sur l'utilisation d'un écran flexible OLED, y compris le clavier. La dalle OLED mesure à peine 1 à 2 mm d'épaisseur (Figure I.13).



**Figure I.13:** Photo d'un PC portable basé sur le concept Sony OLED flexible [85]

#### **Cellules photovoltaïques à base de polymères semi-conducteurs [87, 88] :**

A l'inverse de la diode électroluminescente, le principe de la cellule photovoltaïque consiste à convertir l'énergie solaire (photons) en énergie électrique. Généralement, lorsqu'un semi-conducteur minéral reçoit un rayonnement solaire, les photons génèrent des porteurs de charge de la bande de valence à la bande de conduction. Dans le cas des polymères semi-conducteurs, c'est plus complexe. Ce phénomène fait intervenir les différentes orbitales moléculaires des polymères. Les électrons peuvent être excités par des photons en passant de la haute orbitale moléculaire occupée (en anglais : HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital*) à la basse orbitale moléculaire inoccupée (en anglais : LUMO *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Ces orbitales jouent respectivement le rôle similaire de la bande de valence (BV) et la bande de conduction (BC) dans un semi-conducteur inorganique. La **figure I.14** illustre la structure de bande du polyacétylène comparée à des composés modèles appropriés. Complètement à gauche, le schéma montre qualitativement la bande HOMO et la bande LUMO de l'éthylène ( $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ ). En comparaison, le butadiène ( $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$ ) et l'octatétraène composés de motifs ( $\text{-CH=CH-}$ ) amènent plus d'orbitales moléculaires et conduisent à des niveaux d'énergie discrets. Enfin le polyacétylène constitué d'un nombre infini de motifs ( $\text{-CH=CH-}$ ), fait apparaître un nombre infini de niveaux discrets qui se confondent et engendrent deux bandes d'énergie séparées [89].



**Figure I.14 :** Diagramme des orbitales moléculaires (HOMO et LUMO) [89] .

### Blindage électromagnétique [90, 91] :

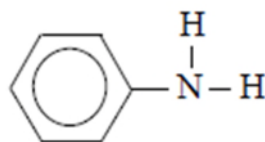
La multiplication d'appareils électroniques voit émerger la nécessité de réaliser des blindages de protection contre les interférences électromagnétiques. Cette fonction est généralement assurée par des métaux comme le cuivre. Cependant avec la miniaturisation des dispositifs, il est parfois difficile de déposer du cuivre entre les composants. De plus, les blindages métalliques sont peu flexibles et surtout ont une masse assez élevée. Les polymères conducteurs peuvent présenter une bonne conductivité et une bonne permittivité électrique tout en possédant des propriétés mécaniques intéressantes. Ils peuvent de ce fait répondre à ce besoin tout en étant moins dense, plus flexible et moins sujet à la corrosion.

On peut également citer d'autres applications en cours de développement comme par exemple, les OFET (Transistors à Effet de Champ Organique) [92], les supercondensateurs[93] ou encore les capteurs de gaz [94] ...etc. Ces matériaux innovants qui combinent à la fois les propriétés du plastique classique et celles du métal ont déjà ouvert la voie à une multitude d'applications et s'introduisent peu à peu dans notre vie quotidienne. La volonté d'Alfred Nobel est bien respectée: « *la recherche récompensée ne restera pas confinée dans les laboratoires.* »

### I.13 Le polymère Polyaniline (PANI)

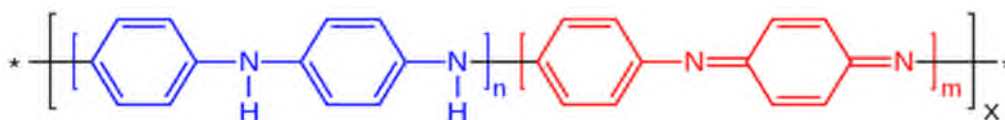
#### I.13.1 Structure (formule chimique) :

La polyaniline et ses dérivés ont été découverts il y a plus d'un siècle et étaient connues sous le nom de noir d'aniline [95]. La formule chimique du monomère l'aniline est donnée dans la **figure I.15**.



**Figure I.15:** Formule chimique du monomère d'aniline  $C_6H_7N$ .

Les recherches sur la PANI ont pris une nouvelle dimension dans les années 80. En effet, en 1985, Mac Diarmid et coll. [96] ont montré que le sel d'émeraaldine de la PANI possède des propriétés conductrices intéressantes. Le nom de PANI est donné pour une famille de polymères conducteurs, sa structure générale est présentée sur la **figure I.16**.



**Figure I.16 :** Formule générale de la polyaniline.

Dans cette formule chimique, l'indice  $n$  exprime le degré de polymérisation, et l'indice  $(1-y)$  exprime l'état d'oxydation. En fonction de la valeur de  $y$ , on peut trouver 3 cas différents :

(i)  $(1-y) = 0$ , la réduction de la chaîne moléculaire est totale, cela devient la leucoéméraldine (cf.

**Figure I-17**) ;

(ii)  $(1-y) = 0.5$ , la chaîne est réduite de moitié, on l'appelle l'émeraaldine base (cf. **Figure I-18**) ;

(iii)  $(1-y) = 1$ , on obtient de la pernigraniline avec des chaînes totalement oxydées (cf. **Figure I-19**).

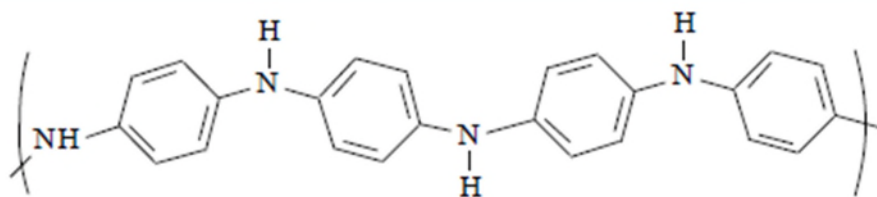


Figure I-17 Leucoéméraldine.

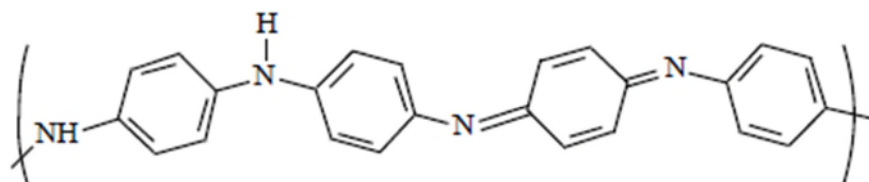


Figure I-18 Eméraldine base.

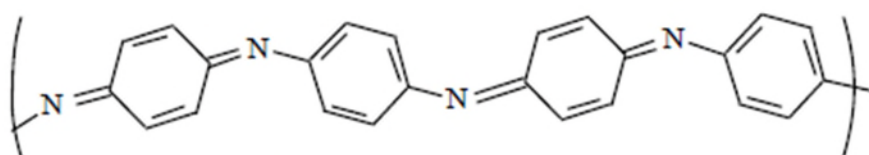


Figure I-19 Pernigraniline.

Parmi ces 3 structures, l'éméraldine base est la seule à être stable dans l'air et peut être conservée longtemps sans modification significative de ses propriétés. La PANI est différente des autres polymères conducteurs dans le sens où elle présente non seulement des liaisons dans le cycle aromatique, mais également en dehors du cycle par interactions avec un atome d'azote. Par ailleurs, pour l'éméraldine base, les interactions sont relativement fortes entre les groupes d'imine et d'amine. Ce phénomène explique la difficulté de la transformation de ce polymère dans la forme basique. Les liaisons conjuguées et d'hydrogène causent non seulement l'insolubilité dans les solvants communs mais aussi l'infusibilité. Malgré tout, la dissolution partielle est possible quand l'interaction entre le solvant et la liaison hydrogène polymère remplace l'interaction entre les chaînes [97]. Les solvants généralement utilisés sont le N-Méthyl-2-Pyrrolidinone, le morpholine, le tétraméthylurea, le m-cresol et le diaminocyclohexane etc.

### I.13.2 Production :

On produit de la polyaniline essentiellement par polymérisation oxydative de l'aniline avec le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  comme oxydant. Les réactifs sont chacun dissous dans de l'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (ou dans un autre acide) et mis en contact de façon très progressive en raison du caractère très exothermique de la réaction. Le polymère produit précipite sous forme de particules micrométriques dispersées de façon instable dans la solution. Ce schéma de base a été

considérablement amélioré depuis sa découverte pour aboutir à des matériaux aux propriétés contrôlées jusqu'au développement de nanomatériaux. La polyaniline peut être fabriquée sous forme de films ou de dispersions stables disponibles sur le marché depuis la fin des années 1990. Dans de telles dispersions, la polyaniline peut présenter des propriétés métalliques, ce qui en fait un polymère métallique, parfois qualifié de « nanométal organique ». La conductivité électrique de ces matériaux alliée à leur nature organique permet leur utilisation comme fil textile conducteur d'électricité, textiles antistatiques, blindage électromagnétique et électrodes flexibles. Leur potentiel d'oxydo-réduction est par ailleurs intermédiaire entre celui des couples  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  et  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ , ce qui permet leur utilisation massive dans la fabrication de circuits imprimés et à des fins de protection contre la corrosion.

Les propriétés macroscopiques de la polyaniline peuvent être assez largement expliquées par les variations de sa structure moléculaire, en particulier la formation de complexes entre le métal organique qu'est la polyaniline et des métaux standards tels que le cuivre, le fer, l'indium et d'autres. Par ailleurs, l'augmentation de la conductivité de la polyaniline irait de pair avec l'apparition de certains motifs structurels privilégiés, tels que de courts segments hélicoïdaux dans l'arrangement des chaînes macromoléculaires.

### I.13.3 Dopage électrochimique :

Sous sa forme basique sans dopage, la PANI a une conductivité inférieure à  $10^{-4}\text{S/m}$ . Cette conductivité faible est due à sa bande d'énergie élevée (3.8 eV) entre les orbitales moléculaires HOMO et LUMO. Pour obtenir une délocalisation de charge, la PANI, comme les autres polymères conducteurs intrinsèques, doit être dopée. Dans le cas de la PANI, le dopage acido-basique peut être appliqué à l'éméraldine base. Cela se réalise à l'aide de l'acide de Bronsted ou de l'acide de Lewis [98]. L'oxydation partielle de l'éméraldine base conduit à la formation du sel d'éméraldine conducteur. Dans ce processus, les groupes d'imine sont protonnés par un acide et simultanément les anions sont incorporés dans le système de polymères. Les interactions entre les charges positives et les électrons  $\pi$  peuvent créer une distribution de charge uniforme [99], « polaronlattice » en anglais. Le niveau de protonation se limite à 0.5 pour l'éméraldine base qui contient 50% de liaison d'imine . Tout d'abord, la PANI a été dopée par des acides comme :  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ..., la conductivité peut atteindre 100 S/m. Un grand progrès a été réalisé par Cao et al[100] en utilisant les acides organiques fonctionnalisés. La présence d'anions massifs sépare les chaînes moléculaires de polymère et diminue l'interaction entre les chaînes afin de rendre les polymères solubles.



---

**I.13.4 les applications de la polyaniline :**

Les polymères conducteurs sont de plus en plus utilisés dans des applications technologiques qui étaient réservés aux semi-conducteurs inorganiques [101]. D'un point de vue économique, la polyaniline est avantageée car son monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché, sa synthèse est simple et ses propriétés peuvent être modelées facilement. Elle se trouve ainsi être un bon candidat pour la fabrication de dispositifs électroniques tels que les diodes électroluminescentes organiques (OLED) ou les transistors [102].

Avec le niveau élevé de conductivité qu'ils peuvent atteindre (jusqu'à 500 S.cm<sup>-1</sup>) et la constante diélectrique "modérée" (inférieure à celle des métaux), les PCI sont aussi de bons candidats pour le blindage électromagnétique (absorptions de radiations électromagnétiques) [103,104]. Ces propriétés sont particulièrement intéressantes pour le secteur militaire, notamment dans le domaine de la furtivité. Les polymères conducteurs sont aussi utilisés pour fabriquer des cellules photovoltaïques organiques [105] ou encore pour la réalisation de l'anode des batteries [106]. Au cours de l'utilisation de la batterie (la décharge), l'anode en polymère se dédope en libérant des anions dans l'électrolyte.

Des composites à base de polymères conducteurs sont aussi utilisés pour la protection des métaux contre la corrosion. Le dépôt d'un film de composite à base de polyaniline sur une surface métallique permet de diminuer le taux de corrosion d'un facteur de 10<sup>4</sup> [107]



**I.14. Conclusion**

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale. En effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables.

Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'oxydation avancées dont la photocatalyse , génèrent des radicaux hydroxyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants.

Plusieurs travaux indiquent que l'adsorption est une étape déterminante dans les procédés d'oxydation avancées (Bekkouche 2004), c'est pourquoi , un chapitre entier sera consacré à l'étude de l'adsorption des colorants étudiés, sur les photocatalyseurs choisis pour cette étude et cela avant d'entamer la dégradation photocatalytique proprement dite dans un autre chapitre.

---

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] B.kayalto, d'Etudes Approfondies (DEA) en Sciences Alimentaires/Nutrition UNIVERSITE DE NGAOUNDERE, (2009)
- [2] C. Barletta, La Provence (2011)
- [3] David, Michael, Caroline, « Air Pollution – Effects » sur Library.thinkquest.org (2010)
- [4] A.I.Zouboulis , M.X. Loukidou , K.A Matis, Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metal-polluted soils. *Process Biochemistry*, 39 (2004) 909
- [5] C. Pagotto, N. Remey, M. Legret and P. Le Cloirec, *EnvironmentalTechnology*, 22 (2001), 307
- [6] H. Karlsson, D. Muir, C.F. Teixeira, D.A. Burniston, W. M. J. Strachan, R.E. Hecky, J. M. Harve, A. Bootsma, N. P. Grift, K. A. Kidd, B. Rosenberg, *Environ. Sci.Technol.*, 34 (21) (2000) 4490.
- [7] P. Hartemann, *EMC-Toxicologie Pathologie 1* (2004) 63.
- [8] Degrzmont, *Mémento Thechnique de L'eau*. (1978) 8<sup>e</sup> Edition, Lavoisier.
- [9] M.A. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, J. Rodríguez-Gordillo and I. Bautista-Toledo, *Carbon*, 26 (1988) 363.
- [10] P. Duverneuil, B. Fenouillet et C. Chaffot , *Récupération des Métaux dans les Déchets et Boues Issues des Traitements des Effluents*. (1994) Edition Lavoisier
- [11] R. Reeve, *Introduction to Environmental Analysis*. (2002) Edition John Wiley & Sons Ltd, England.
- [12] E. Stanley, *Environmental Chemistry*. (2005) Edition CRC Press, U.S.A.
- [13] B. Souad dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application a la dégradation des rejets industrielles, thèse pour l'obtention du diplôme de docteur de l'université paris-EST et Saad Dahlab, université Saad
- [14] C.Derradji ; « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique ». *MémoireDoctoratEn Sciences* ( 2012) .
- [15] F.P.Van der Zee, "Anaerobicazodyereduction", thèsedoctorat; Wageningen University, the Netherlands (2002).
- [16] A.Zille , "Laccase Reactions for Textile Applications ", thèsedoctorat ; University do MinhoEscola of Engenharia , ( 2005).
- [17] E .Bizani , K.Fytianos , I.Poulios, V .Tsiridis , "Photocatalytic de colorization and degradation of dye solutions and waste waters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 85 (2006) 136.
- [18] E.Zawlotzkiguivarch, "Traitement des polluantsorganiques en milieuxaqueux par procédéelectrochimiqued'oxydationavancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, ( 2004).

- [19] K.Ounissa, « adsorbalitéet ionique de quelques colorants cationiques presents dans les effluents liquides de la teinture de l'unité couver tex de Ain. DJASSER .thèse de Magistère Université Mentouri Constantine(1996).
- [20] Q.wang ,W.shi, *PolymerDegradation and Stability* 91 (2006) 1747 .
- [21] L.T.Vlaev,I.G.Markovska,L.A.Lyubchev, *Thermochimica Acta* 406 (2003) 1.
- [22] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [23] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755.
- [24] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir (2000).
- [25] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385 .
- [26] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).
- [27] P.Suppan, *Chemistry and Light*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1994) .
- [28] Y.Matatov.Meytal, M.Sheintuch, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 309 .
- [29]A. Fujishima, K. Honda, A. Fujishima, *Nature*, 238 (1972) 37.
- [31] S.C.Ameta, R.Ameta, J.Vardia, Z .Ali, *Journal of India Chemistry Society*, 76 (1999) 281
- [32] M.Anpo,T.Shima and Y.kubokaw,*Chem.Lett* 12 (1985) 1799
- [33] S.Yamazaki, S .Matsunaga, K.Hori, *Water Reseach*, 35(4) (2001) 1022
- [34] K.Tanka, M.Capule, T.Hisanaga, *ChimicalPhisics Letters* , 187(1,2) (1991) 73
- [35] J. Rasaiah, J. Hubbard, R. Rubin, S. H. Lee, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 652
- [36] I. Yuksel, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96 (1996) 175
- [37] G.Rothenberger, J. Moser, M. Gratzel, N. Serpone, D. K. Sherma, *Journal of American chemicalsociety*, 107 (1985) 8054
- [38] J. Cunningham, P. Sedlak, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 77 (1994) 255
- [39]K.Wilke and H.D.Breuer, *Z.Phys.chem*,213 (1999) 135
- [40]J.Araca, O.G.Dias, M.M.Saracho, *Appl.Atla, B: Environ* , 32 (2001) 49
- [41]A.Dobosz and A.Sbczynski, *Water Res*, 37 (2003) 1489
- [42] S.Bassaid, D.Robert, M.Chaib, *Applied Catalysis B:Environmental* 86 (2009) 93
- [43]S.Bassaid, B.Zaine, M.Badaoui, M.Chaib, D.Rebert, *Applied Nanoscience*, 3 (2013) 211
- [44] R. Huchon , "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application a la conception d'un photoréacteurs pilote", thèse de doctorat; Université Claude Bernard – Lyon, (2006).

- [45] F.Fdil , " Etude de la dégradation des herbicides chlorophénoxyalcanoïques par des procédés photochimique et électrochimique. Applications environnementales ", thèse de doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [46] Y.Chaplns, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat ; Université de Montréal, (2000).
- [47] <http://physique.unice.fr/sem6/2013-2014/PagesWeb/PT/Heterostructure/page5.html>
- [48] C.Bailleux , "Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photo catalyse", (2003).
- [49] C.Bailleux , "Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photo catalyse", (2003) .
- [50] I.Ozerov ,A.V. Bulgakov , D.Nelson ,R.Castell ,M. Sentis ,W.Nano-Marine , "Ablation de ZnO par laser UV (193 nm) : Nano-agrégats en phase gazeuse ", (2000) .
- [51] S.Faÿ , "L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires ", thèse de doctorat, (2003) .
- [52] I.T.Peternel , K. Natalija , M.L. Ana , M.K. Hrvoje , "Comparative study of UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution", J.Hazardous Materials, (2007) .
- [53] S.Xiao , M.R. Pederson ,J.C. Zheng , J.W.Davenport , J.T.Muckerman , P.B.Allen , "Electronic Structure of ZnO nanowire", University, Stony Brook, (2006) .
- [54] J.L.Santailier, G.Chichignoud, F. Bernard , G.Feuillet , L.François , C.Claude , B.Gérard , C.Maurice , B.Alain , "Croissance de monocristaux de ZnO: état de l'art. ", Journée thématique INP Grenoble – Minatec Cristallogenèse Haute Température: Application aux semiconducteurs grand Gap. (2007) .
- [55] C.Morhain , "Principaux résultats concernant ZnO", (extraits du rapport d'activité intermédiaire, (Copyright ©1996-2006 CRHEA) (2004).
- [56] N.Hadj Salah , M.Bouhelassa , S.Bekkouche , A.Boultif "Study of photocatalytic degradation of phenol ". Desalination, 166 (2004) 347.
- [57]D.Beydoun , "Development of a novel magnetic photocatalyst preparation, characterisation and implication for organic degradation in aqueous systems", thèsedoctorat; University of new south wales, (2000) .
- [58]V.Flotron , "La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles", thèse de doctorat; Institut national agronomique Paris Grignon, (2004).
- [59]E.Bizani , K.Fytianos , I.Poulios , V.Tsiridis , "Photocatalyticdecolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", J.Hazardous Materials 136, (2006) 85.
- [60]N.M.Mahmoodi , M.Arami , L.N.Yousefi , G.Kamaladin , D.A.Faramaz , "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide", Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 290 (2006) 125.

- [61] M. Quintin, "Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules et de Nanocomposites, Etude de leur Comportement Vis-à-vis de L'insertion Electrochimique de Lithium", Thèse Doctorat, Université Bordeaux I (2006) 205.
- [62] P. Bernier, " Polymères: Polymères Conducteurs", Encyclopédie Universalis, 18 (2002) 593.
- [63] G.W. Ehrenstein ,F. Montagne, "Matériaux Polymères - Structure, Propriétés et Application",Hermes Science (2000) 181.
- [64] M. Wautelet, "La Révolution Nanotechnologique", **In**: "Les Nanotechnologies", (2003) 1 .
- [65] M. Quintin, "Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules et de Nanocomposites, Etude de leur Comportement Vis-à-vis de L'insertion Electrochimique de Lithium", Thèse Doctorat, Université Bordeaux (2006) 205.
- [66]C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, G.Alan , Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene Phys. Rev,39 (1977) 1098.
- [67] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, G.Alan , Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene Phys. Rev,39 (1977) 1098
- [68] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, G.Alan , Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene Phys. Rev,39 (1977) 1098
- [69] H. Naarmann, N .Theophilou, New process for the production of metal-like, stable polyacetylene Synthetic Metals 22 (1987) 1.
- [70] T.Jun , T.Akio , K.Kikuko, Structure and Electrical Properties of Polyacetylene Yielding a Conductivity of  $10^5$  S/cm Jpn. J. Appl. Phys. 29 (1990) 125 .
- [71] H.Chang , T.Yiwei , Li.Yongfang , Conducting polyanilinenanofiber networks prepared by the doping induction of camphor sulfonic acid Journal of Applied Polymer Science 87 (2002) 1537
- [72] S.Linfeng , L.Huaibing L, C.Robert , C. Yang, Double-strand polyaniline Synthetic Metals 84, (1997) 67.
- [73] S.Maciej, Structure and dynamics of conducting polyaniline based compounds, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2005)
- [74] P.Renaud , Structure et proprieteselectroniques a differentesechelles de systemesmodeles de polymeres conducteurs et semi-conducteurs, Thèse de l'Université Joseph Fourier, (2004)
- [75] Z.Fulin , A.Marie , G.Alan , A.J. Epstein, Transport studies of protonated emeraldine polymer: A granular polymeric metal system,36 (1987) 3475.
- [76] N.F. Mott , E.A. Davis , Electronic processes in non-crystalline materials, Clarendon, Oxford, (1971).
- [77] Z. H. Wang, E. M. Scherr, A. G. MacDiarmid, A. J. Epstein, Transport and EPR studies of polyaniline: A quasi-one-dimensional conductor with three-dimensional metallic states 45 (1992) 4190
- [78] M.Zoran , K.R.Marijana , P.Tomislav , Polyaniline ascathodic material for electrochemical energy sources: The role of morphology ElectrochimicaActa , 54 (2009) 2941.
- [79] C.D.Jean, M.Philippe, Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur,1 (1993) 12

- [80] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline : Structural analysis and application for battery Metals 28 (1989) 629.
- [81] C.D.Jean , M. Philippe, Polymères conducteurs Techniques de l'ingénieur, 1 (1993) 12
- [82] A. Mollahosseini, E. Noroozian, Electrodeposition of a highly adherent and thermally stable polypyrrole coating on steel from aqueous polyphosphate solution Synthetic Metals , 159 (2009) 1247 .
- [83] J. Petitjean, J. Tanguy, J.C. Lacroix, K.I. Chane-Ching, S. Aeiyaeh, M. Delamar, P.C. Lacaze, Interpretation of the ultra-fast electropolymerization of pyrrole in aqueous media on zinc in a one-step process: The specific role of the salicylate salt investigated by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by electrochemical quartz crystal microbalance (EQCM) Journal of Electroanalytical Chemistry ,581 (2005) 111.
- [84] X.Jianhua , Y.Yang, J.Yu, Y.Jiang, Ordered conducting polymer multilayer films and its application for hole injection layers in organic light-emitting devices Applied Surface Science 255 (2009) 4329 .
- [85] <http://www.ecranflexible.com/laptop-sony-flexibles-101.php>
- [86] <http://www.lemondenumerique.com/?p=8311>
- [87] B.Fan, X.Mei, K.Sun, J.Ouyang, Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 103 .
- [88] M.Sandrine, Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques, Thèse de l'Université Joseph Fourier (2007)
- [89] M.Sandrine, Tétra- et Poly(aniline) Dopées par des Acides n-Alcanesulfoniques: Structures et Propriétés Electroniques, Thèse de l'Université Joseph Fourier (2007)
- [90] S.Oliver , J.Laetitia , L.Thomas , T.El-Ghazali , W.Jean-Luc , New analysis of the optimization of electromagnetic shielding properties using conducting polymers and a multi-objective approach Polymers for Advanced Technologies ,19 (2008) 762.
- [91] S.Oliver , J.Laetitia , L.Thomas , T.El-Ghazali , W.Jean-Luc, An Analysis of the Effect of Multiple Layers in the Multi-Objective Design of Conducting Polymer Composites Materials and Manufacturing Processes, 24 (2009) 350.
- [92] L.Seung-Yong , C.Gyoung-Rin, L.Hyuneui , L.Kyung-Mi, L.Sang-Kwon, Electronic transport characteristics of electrolyte-gated conducting polyaniline nanowire field-effect transistors Appl. Phys 95 (2009) 113.
- [93] P.Chuang , Z.Shengwen, J.Daniel , Z.C.George , Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors Progress in Natural Science 18 (2008) 777.
- [94] B.Hua , Z. Lu , L.Canhui , L.Chun , S.Gaoquan , Composite nanofibers of conducting polymers and hydrophobic insulating polymers: Preparation and sensing applications Polymer 50 (2009) 3292.
- [95] G.George , W.Edmund , Aniline-black and allied compounds J. Chem. Soc.,Trans 97 (1910) 2388 .

- [96] A.G. Macdiarmid, C.Jin-Chih, H.Marc, H.Wu-Song, M.Shao-Lin, L. D. Nanaxakkara, S.Wanqun Wu, I.Y.Stuart, Polyaniline”: Interconversion of Metallic and Insulating Forms Molecular Crystals and LiquidCrystals, 121 (1985) 173 .
- [97] B.Krzysztof, Dopage de la polyaniline et ses dérivés avec acides des Lewis - synthèses et propriétés spectroscopiques, Thèse de l’Université Joseph Fourier, (2006)
- [98] K.B.Irena, P.Adam, A.Joanna, J.Claudine, O.Jean- Louis, W.S.Wanusz, Lewis Acid Doped Polyaniline: Preparation and Spectroscopic Characterization Chem. Mater, 11(1999) 552.
- [99] M. Nechtschein, F. Devreux, F. Genoud, E. Vieil, J. M. Pernaut, E. Genies, Polarons, bipolarons and charge interactions in polypyrrole: Physical and electrochemical approaches Synthetic Metals, 15 (1986) 59.
- [100] C.Yong, P.Smith, A.J. Heeger, Counter-ion induced processibility of conducting polyaniline and of conducting polyblends of polyaniline in bulk polymers Synthetic Metals, 48 (1992) 91.
- [101] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee, Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, Progress in Polymer Science, 34 (2009) 783
- [102] M. Halik, H. Klauk, U. Zschieschang, G. Schmid, S. Ponomarenko, S. Kirchmeyer, W. Weber, Relationship Between Molecular Structure and Electrical Performance of Oligothiophene Organic Thin Film Transistors, 15 (2003) 917.
- [103] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, IBM Journal of Research and Development, 45 (2001) 11.
- [104] J. Joo, A. J. Epstein, Electromagnetic Radiation Shielding by Intrinsically Conducting Polymers, 65 (1994) 2278.
- [105] M. A. Soto-Oviedo, O. A. Araujo, R. Faez, M. C. Rezende, M-A. De Paoli. Antistatic coating and electromagnetic shielding properties of a hybrid material based on polyaniline/organoclaynanocomposite and EPDM rubber. Synth. Met. 156 (2006) 1249.
- [106] Z. Liu, J. Zhou, H. Xue, L. Shen, H. Zang, W. Chen, Polyaniline/TiO<sub>2</sub> solar cells, Synth. Met. 156 (2006) 721.
- [107] T. Nakajima, T. Kawagoe, Polyaniline: Structural analysis and application for battery, Synthetic Metals, 28 (1989) 629.
- [108] B. Wessling, Dispersion as the link between basic research and commercial applications of conductive polymers (polyaniline), 93 (1998) 143.

*CHAPITRE II*  
*PARTIE*  
*EXPERIMENTALE*



## II.1 – PRODUITS DE DEPART UTILISES

Tous les produits de départ utilisés dans la synthèse de la polyaniline (PANI) sont de source commerciale et utilisés sans purification préalable sauf pour le monomère (aniline), lequel a été distillé avant utilisation. Le **tableau II.1** résume les différentes caractéristiques de ces produits.

**Tableau II.1** : Produits de départ utilisés dans la synthèse de la PANI.

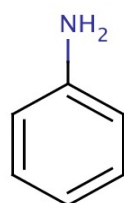
Produit	Formule chimique	Masse molaire	Pureté	Marque
Aniline	$C_6H_5NH_2$	93.13g/mol	99.5%, d=1.022	PANREAC
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	98.079g/mol	99%, d=1.84	Merck
Persulfate d'ammonium	$(NH_4)_2S_2O_8$	228.2g/mol	98%	Riedel de Haen
Méthanol	$CH_3OH$	32g/mol		Labosi
Bromure de potassium	KBr	422.41g/mol	99.5%	Labosi
Tetrahydrofurane	THF	72.11g/mol		Biochem

## II.2 – SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE (PANI)

### II.2.1 – Mode opératoire

La Polyaniline a été préparée par la technique de polymérisation chimique oxydative. Cette méthode de synthèse est très pratique et aisée, elle ne nécessite pas un matériel onéreux. Ce processus typique de polymérisation, donné dans la référence [1], est comme suit : Dans un ballon de 250 ml contenant un mélange de 50 ml d'une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1N) et 1.86 ml (0.02 mol) de l'aniline distillée (monomère) (**Figure II.1** (a) et (b)), on ajoute goutte à goutte, à l'aide d'une ampoule à décanter suspendue au-dessus du ballon, un mélange de 50 ml d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1N) et une quantité de 1.14 g (0.005 mol) de persulfate d'ammonium  $(NH_4)_2S_2O_8$ . Le ballon contenant le mélange réactionnel est maintenu à une température comprise

entre 0 – 5°C à l'aide d'un bain de glace. Le début de la formation du polymère est marqué par la tombée de la première goutte dans le mélange réactionnel, lequel change de couleur (vert clair). Après 1h d'agitation on obtient une solution colloïdale de couleur vert noir. **La figure II.2** donne le montage expérimental de polymérisation.



Aniline

(a)



(b)

**Figure II.1** : Le monomère utilisé dans la synthèse de la polyaniline : (a) : la formule de l'aniline ; (b) : montage de distillation du monomère



**Figure II.2** : Le montage expérimental de la synthèse de la polyaniline

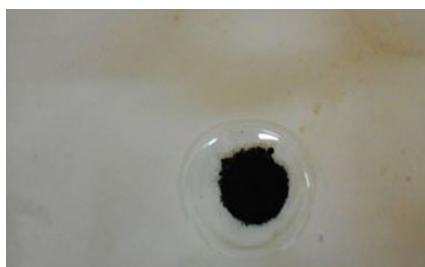
### II.2.2 – Lavage et séchage

Le produit obtenu est filtré sous vide puis lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'à ce que l'eau de lavage devienne incolore. Ensuite le précipité récupéré est transféré dans un bécher où il a subi un lavage avec du méthanol dans le but d'éliminer les oligomères formés lors de la réaction. Après refiltration, le polymère obtenu est séché à l'étuve à une température de 80°C pendant une nuit (afin d'éliminer les traces du solvant). Le produit final, sous forme d'une poudre

de couleur verte noire, est conservé dans des flacons pour caractérisation. La **figure II.3** montre la forme de la polyaniline obtenue.



Avant séchage



Après séchage

**Figure II.3** : La forme de la polyaniline

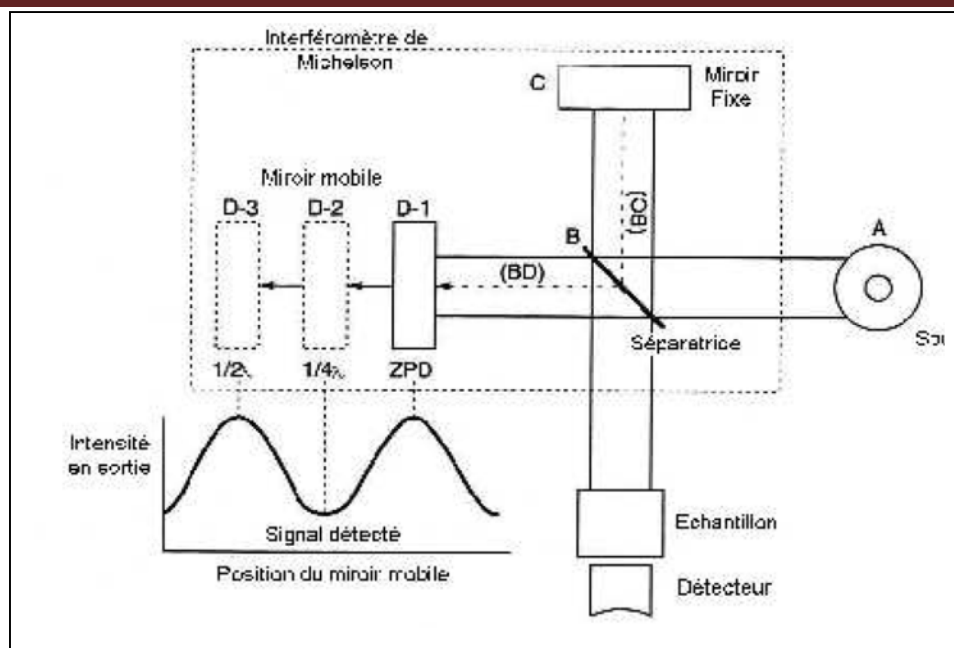
## II.2 – CARACTERISATION DE LA PANI

### II.2.1 – Etude par spectroscopie Infra-Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

#### II.2.1.1 – Principe de la méthode

Cette méthode de caractérisation fournit des informations sur les liaisons en surface, les impuretés, les porteurs de charges libres et la qualité des interfaces. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR en anglais : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau. La **figure II.4** donne le principe de l'IRTF.

Le rayon infrarouge produit par la source est dirigé vers l'interféromètre. A l'intérieur de ce dernier, le faisceau est immédiatement dévié en deux moitiés par la séparatrice. Une partie de la lumière est délivrée sur un miroir fixe et l'autre sur un miroir mobile, ce dernier a un mouvement de va et vient. Les deux rayonnements qui ont été réfléchis par les deux miroirs se recombinaient au niveau de la séparatrice pour continuer et pénétrer l'échantillon vers un détecteur, qui le transforme en signal électrique.



**Figure II.4** : Principe de la spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier [2]

### II.2.1.2 – Préparation de pastille de la polyaniline

La poudre de la polyaniline est finement broyée avec du KBr en poudre (séché préalablement à l'étuve) dans les proportions 1/100 dans un mortier en céramique. Le mélange obtenu est compacté sous forme de pastilles (KBr + échantillon) avec une pression de 80 kN. La pastille obtenue se présente sous forme d'un disque de 13 mm de diamètre. Ce dernier est placé sur un porte-échantillon avant d'être examiné par la cellule IR.

Le spectre IR obtenu est enregistré en fonction du nombre d'onde entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de  $2\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectrophotomètre type FTIR-8400S (SHIMADZU). La **figure II.5** donne une photo du spectrophotomètre à IRTF disponible au niveau du Laboratoire de Génie Physique – Université Ibn khaldoun Tiaret.



**Figure II.5** : Spectrophotomètre Infra Rouge à Transformée de Fourier FTIR-8400S (SHIMADZU)

### II.2.2 – Mesures de viscosité

La mesure de la viscosité de solutions diluées d'un polymère est une méthode très utilisée pour atteindre la masse molaire moyenne de ce polymère. L'augmentation très sensible de la viscosité d'une solution macromoléculaire par rapport au solvant pur peut être reliée expérimentalement à la masse molaire du polymère, à sa structure ramifiée ou non et à ses interactions avec le solvant. En effet, la viscosité traduit les phénomènes de friction interne qui interviennent lors de l'écoulement d'un fluide. Elle est déterminée expérimentalement de façon simple : on laisse écouler à faible vitesse dans un tube capillaire placé verticalement. On peut alors définir plusieurs paramètres :

- Le rapport du temps d'écoulement, dans un même viscosimètre, à la même température, d'un même volume de deux solutions différentes donnera directement la viscosité relative :

$$\eta^0 = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (\text{II.1})$$

$t_0$  et  $\eta_0$  se rapportent au solvant pur :

$t$  et  $\eta$  se rapportent à la solution de polymère de concentration  $C$ .

On négligera la différence de masse volumique entre la solution et le solvant.

- La viscosité spécifique, rapportée à un solvant et pour une température donnée, est définie par :

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad (\text{II.2})$$

- La viscosité réduite est définie par :

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{t - t_0}{C t_0} \quad (\text{II.3})$$

- La viscosité inhérente ou logarithmique est définie par :

$$\eta_i = \frac{\ln \eta_r}{C} = \frac{1}{C} \ln \frac{t}{t_0} \quad (\text{II.4})$$

- La viscosité intrinsèque est définie par :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_i \quad (\text{II.5})$$

- La viscosité intrinsèque suivait la loi de Mark-Houwink en fonction de masse moyenne viscosimétrique  $M_v$ .

$$[\eta]=KM_v^\alpha \quad (\text{II.6})$$

Où : $K$  et  $\alpha$  sont deux coefficients qui dépendent du système polymère solvant et de la température reflétant les conformations des molécules en solution.

Les mesures de viscosité sur nos échantillons de polyaniline ont été réalisées à l'aide d'un viscosimètre Ubbelohde (Schott-Gerate AVS type 531) à température ambiante (20°C). Le capillaire utilisé possède les caractéristiques suivantes (**Figure II.6**(a) et (b)):

- Référence du capillaire : 0
- Diamètre : 0.36mm
- Volume de la boule : 10 ml
- Longueur du capillaire : 7 cm
- Temps de l'écoulement du solvant THF seul:526.9s



Photo de l'Appareil (a)

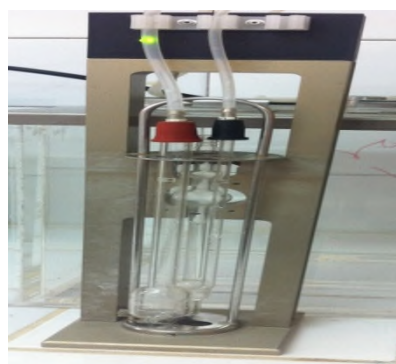


Photo du capillaire (b)

**Figure II.6 :** (a) : Photo de l'Appareil; (b) : Photo du capillaire

Les échantillons de la polyaniline ont été dispersés dans le solvant THF et les mesures de viscosité ont été effectuées pour cinq concentrations différentes.

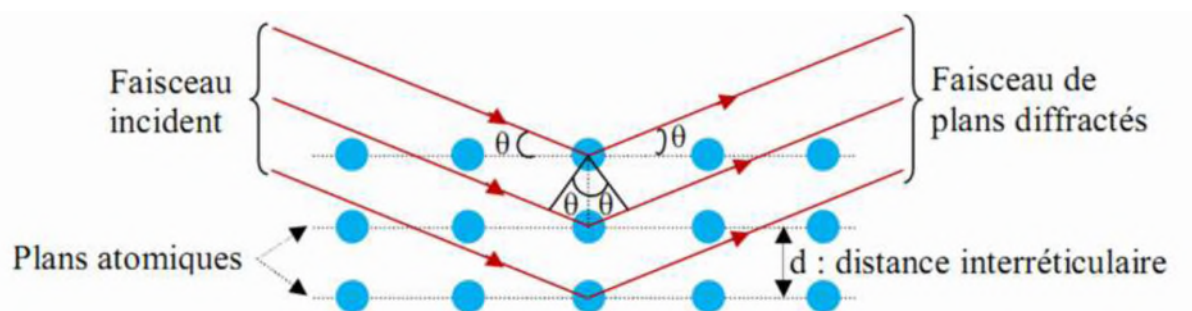
#### II.2.4 – Diffraction des rayons :

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique de caractérisation qui permet de déterminer la structure cristalline, les paramètres et l'orientation cristallographiques des échantillons étudiés. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la qualité cristalline (monocristalline, polycristalline, amorphe) des matériaux sous forme massive ou en couche mince. Le principe consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à enregistrer l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace (Relation de Bragg). On enregistre l'intensité

détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau. Le principe de cette méthode s'appuie sur la loi de Bragg

$$2d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n\lambda \quad (\text{II.7})$$

En considérant qu'un matériau est composé d'un ensemble de N plans atomiques équidistants avec une distance d de séparation entre le réseau cristallin, ce matériau est excité avec une onde incidente monochromatique de longueur  $\lambda$  et faisant un angle  $\theta$  avec les plans atomiques (**figure II.7**).



**Figure II.7.** Diffraction de faisceaux de rayons X incidents sur les plans cristallographiques [3]

L'analyse des spectres de rayons X permet d'obtenir des informations sur :

- La ou les phases cristallites (position des pics).
- Les contraintes dans les grains
- La taille des cristallites (largeur des pics à mi-hauteur).
- Les défauts d'empilement (forme des pics).
- L'orientation des cristallites.

Les analyses DRX des produits ont été réalisées à l'aide d'un Diffractomètre de type « miniflex 600 » (**figure II.8**). (Laboratoire Synthèse et catalyse, Université Ibn Khaldoun – Tiaret).





**Figure II.8 :** Diffractomètre miniflex 600

### II.2.3- pH-mètre :

Les mesures du pH sont effectuées à l'aide d'un pH- mètre de laboratoire à microprocesseur de type « HANNA, HI 2211 ».

### II.2.4 – Etude par spectroscopie UV-Visible :

La spectroscopie UV-Visible fait intervenir dans sa gamme les transitions entre état d'énergie électronique. Les molécules d'un groupe peuvent occuper plusieurs niveaux vibrationnels, qui ne sont séparés que par de faibles variations énergétiques, un tel groupe de molécules subit la même transition électronique, il se produit des variations simultanées d'état vibrationnel entraînant des absorptions énergétiques diverses produisant une raie spectrale. L'ensemble de ces raies donne naissance à une bande d'absorption. **La figure II.9** donne le principe de fonctionnement d'un appareil UV-Visible.

Un spectre UV-visible est obtenu en faisant traverser à un échantillon un rayonnement continu en fréquence. Ce spectre provient de l'absorption des rayons par la molécule qui provoque le transfert d'électrons des orbitales de basse énergie à des orbitales plus élevées, elle peut subir une transition électronique au cours de laquelle un électron est excité monte vers l'orbitale de plus haute énergie grâce au gap énergétique absorbé.

Il est essentiel naturellement que la fréquence  $\nu$  de la radiation absorbée correspondante à la différence énergétique  $E = h\nu$  entre les deux orbitales concernées où  $h$  est la constante de Planck ( $h$



=  $6,631 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$ ). L'énergie absorbée dépend de la longueur d'onde de l'échantillon et de l'épaisseur traversée par la lumière.

La relation reliant l'intensité du rayonnement utilisé, le rayonnement transmis, l'épaisseur de la couche du milieu homogène et la concentration de la substance absorbante s'exprime par la loi de BEER-LAMBERT :

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon \cdot l \cdot C} \quad (\text{II.8})$$

Où

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur à  $I_0$ )

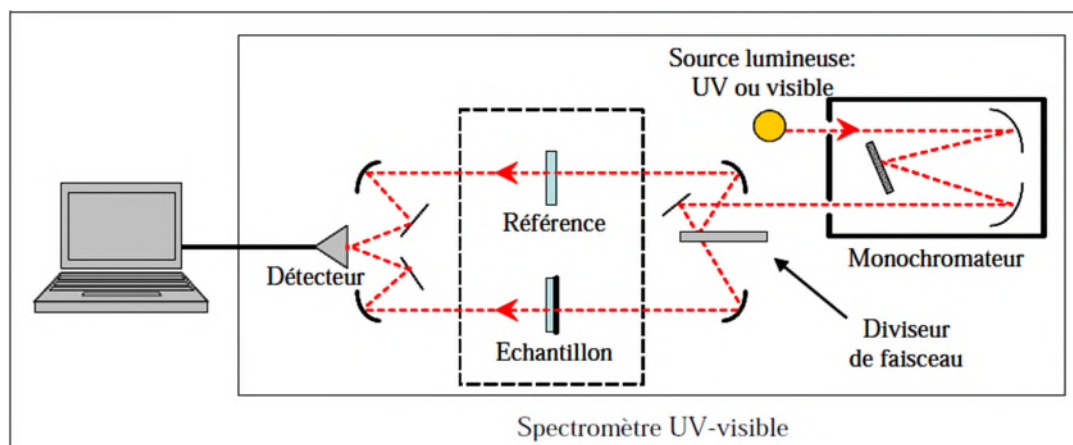
$I_0$  : Intensité de la lumière incidente

$\varepsilon$  : Coefficient molaire d'absorption

$l$  : La longueur du trajet optique

$C$  : Concentration molaire de la solution en  $\text{mol/dm}^3$

Dans cette étude, les mesures de spectrophotométrie ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-1650PC (**Figure II.10**) pour mesurer l'absorbance de l'Orange II (O-II) à la longueur d'onde maximale de 484 nm.



**Figure II.9** : Principe de la spectroscopie UV-Visible [4]



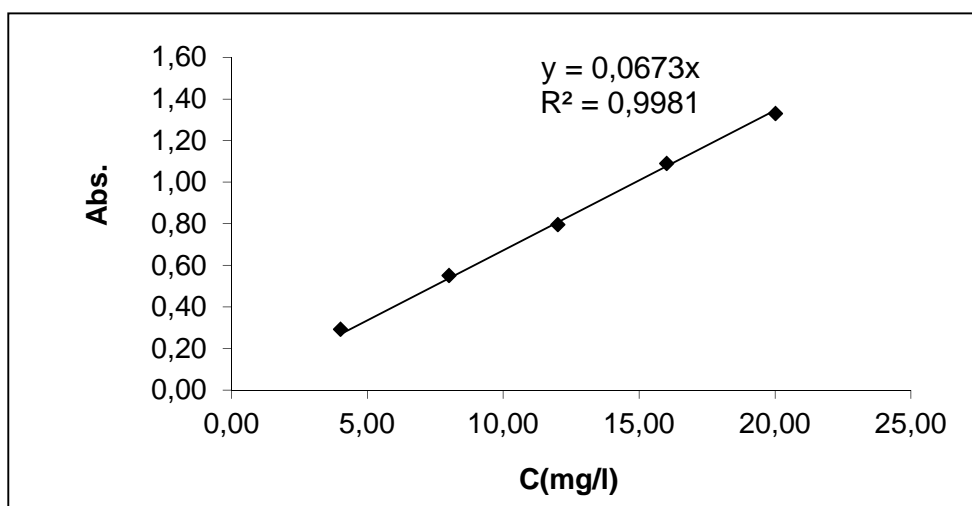
**Figure II.10** : Spectrophotomètre UV-1650PC

Une courbe d'étalonnage de l'orange II a été tracée à partir de cinq solutions à différentes concentrations. Les résultats de l'étalonnage sont donnés dans le **tableau II.2**:

**Tableau II.2** : Résultats de l'étalonnage de l'orange II

<b>Concentration (mg/l)</b>	4.00	8.00	12.0	16.0	20.0
<b>Absorbance</b>	0.296	0.55	0.794	1.088	1.383

La **figure II.11** donne la courbe de l'étalonnage de l'Orange II en mesurant l'absorbance en fonction de la concentration.



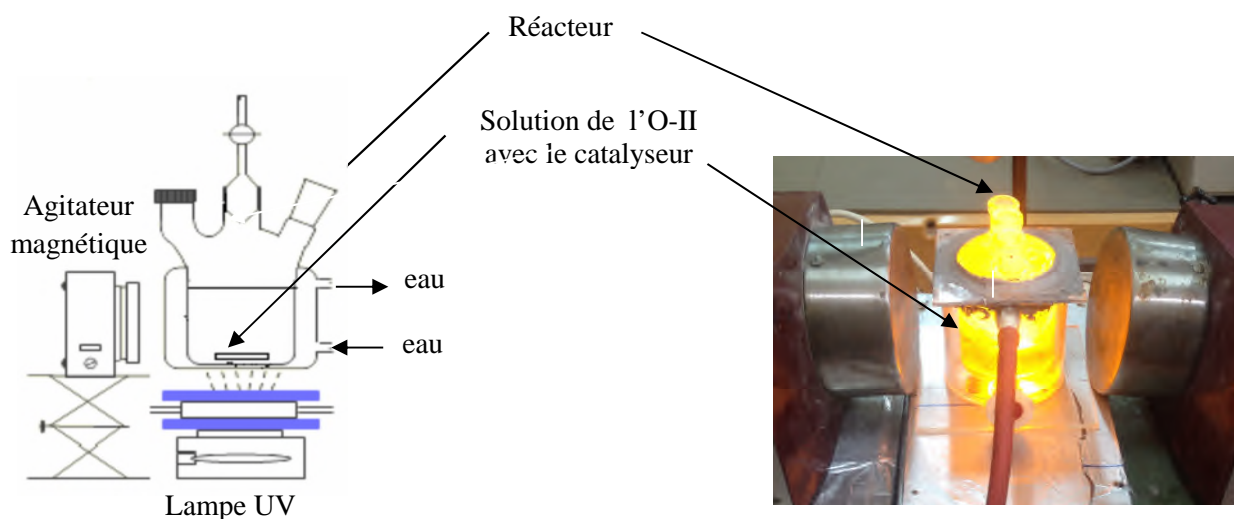
**Figure II.11** : Courbe d'étalonnage de l'Orange II ( $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$ )

## II.4 – ETUDE DE L'ADSORPTION

Des isothermes d'adsorption de l'O-II sur **ZnO** seul et sur ZnO en présence du Polymère (PANI) en solution aqueuse ont été réalisées dans un réacteur en verre à double paroi. Des échantillons de **25 mg** du matériau catalyseur sont mélangés avec **50 ml** des solutions de l'O-II à différentes concentrations initiales ( $C_0$ ), préparés à partir d'une solution mère de l'O-II (100 ppm). Ces mélanges sont laissés agiter dans le **noir** jusqu'à équilibre pendant 45 min. à une température de **25°C** et une vitesse d'agitation de **500 rpm**. Après élimination du matériau par centrifugation, l'absorbance est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible à une longueur d'onde max  $\lambda_{max} = 484 \text{ nm}$ .

## II.5 – EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE

L'étude de la dégradation photocatalytique de l'orange II a été réalisée dans un réacteur à double paroi placé au-dessus d'une lampe à mercure UV de type TUNGSRAM de puissance 125W comme source lumineuse. La température de travail est fixée à 25°C durant toute l'expérience à l'aide d'une circulation d'eau assurée par un Cryostat thermostaté à 25°C. L'homogénéité de la solution a été assurée à l'aide de deux agitateurs magnétiques placés de part et d'autre du réacteur. La **Figure II.12** présente le dispositif expérimental photocatalytique.



**Figure II.12:** Montage expérimental utilisé pour la photodégradation de l'O-II

ZnO pur et ZnO avec une quantité appropriée de la polyaniline (poids total = 50 mg) ont été dispersés par agitation dans un volume de 100 ml d'une solution d'orange II ( $[OII]_{initiale} = 10 \text{ mg/l}$ ). Les échantillons sont notés ZnO/x% PANI avec x représente le pourcentage en poids de la polyaniline dans le mélange. Avant chaque irradiation, les solutions sont maintenues dans l'obscurité pendant 45 min afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption. Avant analyse, 5 ml de

---

l'échantillon contenant le catalyseur est centrifugé d'abord pour éliminer les particules du catalyseur puis analysé par un spectrophotomètre UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}} = 484 \text{ nm}$ ).

---

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] S. Kaplan, E.M. Conwell, A.F. Richter, A.G. Mac-Diarmid, *Macromolecules* 22 (1989) 1669.
- [2] P. Rannou, A. Gawlicka, D. Berner, A. Pron, M. Nechtschein, D. Djurado, *Spectroscopic, Structural and Transport Properties of Conductive Polyaniline Processed from Fluorinated Alcohols*, *Macromolecules*, 31 (1998) 3007.
- [3] A. Taabouche, thèse doctorat, (2015).
- [4] T. Merian, thèse de doctorat, (2009).

*CHAPITRE III*  
*RÉSULTATS ET*  
*DISCUSSION*

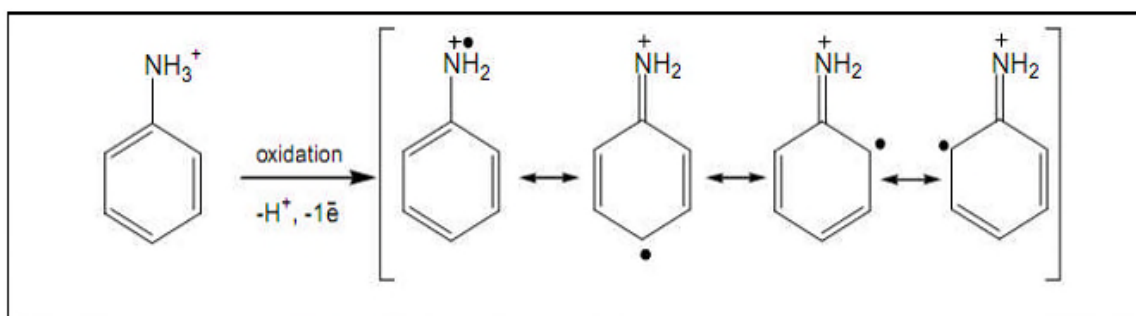
### III.1 – SYNTHÈSE DE LA POLYANILINE

#### III.1.1 – Mécanisme de polymérisation de l'aniline :

Comme mentionné dans la littérature [1], Ce mécanisme propose la formation des trois formes de la PANI (l'Émeraude base (EB), la Pernigraniline et l'Émeraude sel (ES)).

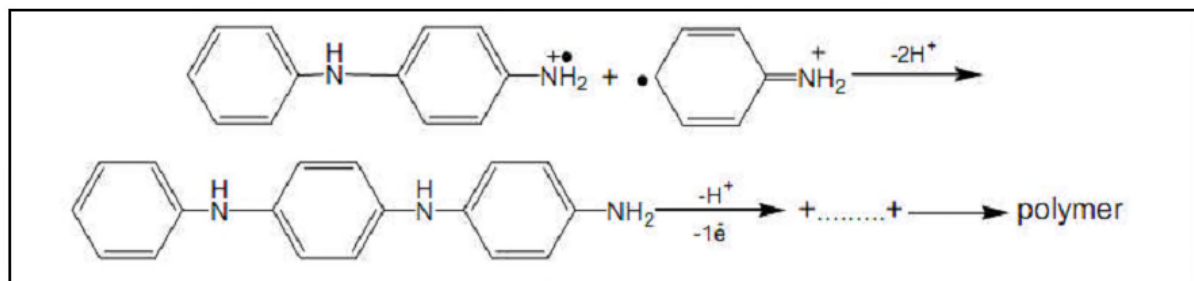
- **Etape d'initiation**

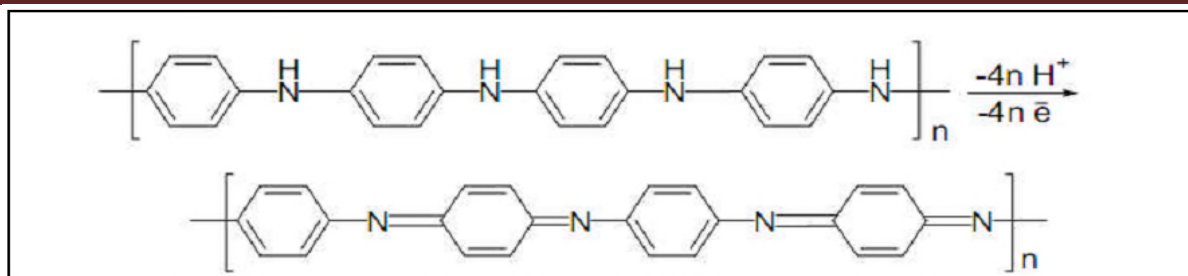
Dans la présente étude, la synthèse de la polyaniline a été effectuée par voie chimique. L'aniline est oxydée par un oxydant inorganique, le persulfate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1N). Cette première étape d'oxydation de l'aniline conduit à la formation du radical cation de l'aniline, lequel est stabilisé par mésomérie. Elle constitue l'étape limitante de la polymérisation.



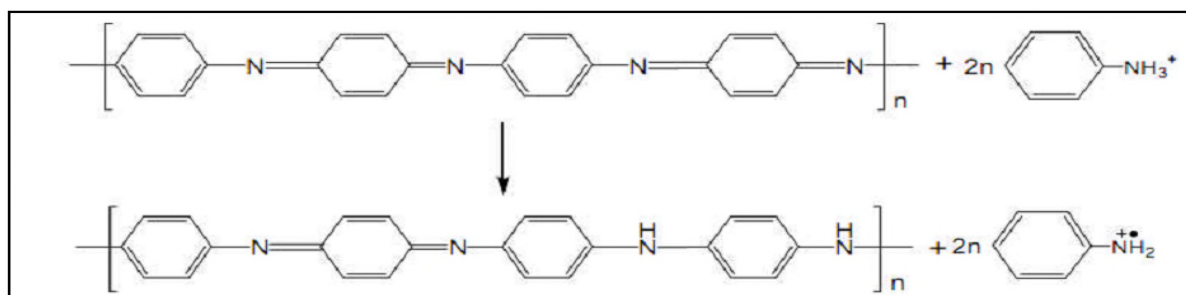
- **Etape de propagation**

Dans l'étape de propagation, Il se réalise alors une succession de réactions avec l'oxydation du dimère, formation du tétramère et, selon le même modèle, formation de l'octamère jusqu'au polymère sous sa forme Émeraude.



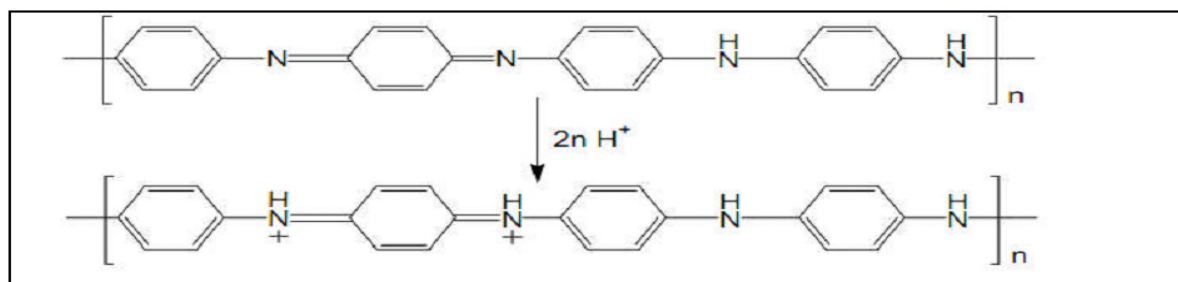


La chaîne de polymère obtenue par l'intermédiaire du couplage décrit ci-dessus est formellement dans l'état le plus réduit (forme de leucoéméraldine). En réalité, pendant l'étape de propagation, la pernigraniline subit l'avantage d'oxydation. Dans l'étape suivante, le polymère totalement oxydé, est réduit à l'état semi-oxydé d'éméraldine dans la réaction redox avec le monomère.



- **Etape de protonation**

La Polyaniline émeraude base (EB) est la forme la plus stable de PANI sous conditions ambiantes. Elle peut, par protonation, passer de la forme base à la forme sel.



### III.2 – ESTIMATION DE LA MASSE MOLECULAIRE VISCOSIMETRIQUE

La viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de la PANI a été obtenue en extrapolant la droite du graphe de la viscosité réduite en fonction des concentrations à dilution infinie ( $C \rightarrow 0$ ) en utilisant la méthode des moindres carrés linéaire. La **figure III.1** donne la courbe de la viscosité réduite en fonction de la concentration. Le poids moléculaire  $M_v$  de la PANI (**tableau III.1**) a été estimé en utilisant l'équation empirique de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) (équation III.1):

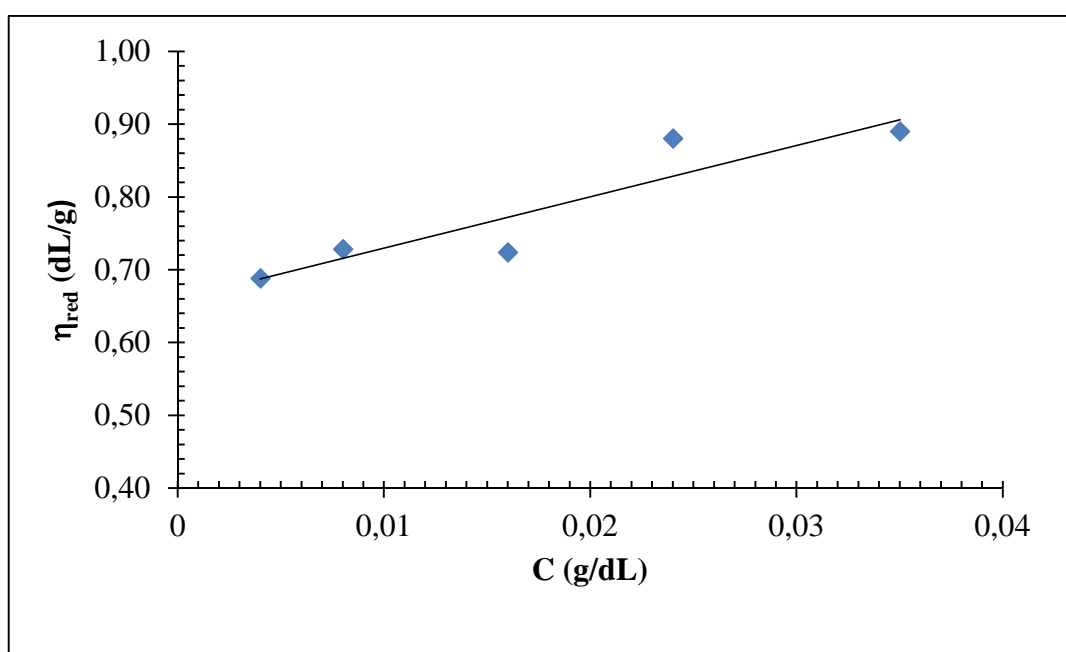


$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (\text{III.1})$$

Où  $K = 1.95 \times 10^{-6} \text{dL g}^{-1}$  et  $\alpha = 1.36$ , sont les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada[2].

**Tableau III.1 :** Variation des viscosités ( $\eta_r$ ,  $\eta_{sp}$ ,  $\eta_{red}$ ,) de la PANI en fonction des concentrations.

C (g/dL)	t <sub>1</sub> (s)	$\eta_r$	$\eta_{sp}$	$\eta_{red}$ (dL/g)
0.004	528.35	1.003	0.003	0.688
0.008	529.97	1.006	0.006	0.728
0.016	533.00	1.012	0.012	0.724
0.024	538.03	1.021	0.021	0.880
0.035	543.31	1.031	0.031	0.890
$[\eta] = 0.68 \text{ dL/g}$ et $M_v = 12341 \text{ g/mol}$				



**Figure III.1:** Viscosité réduite  $\eta_{red}$  en fonction des concentrations de la PANI

Le degré de polymérisation est donné par l'équation :

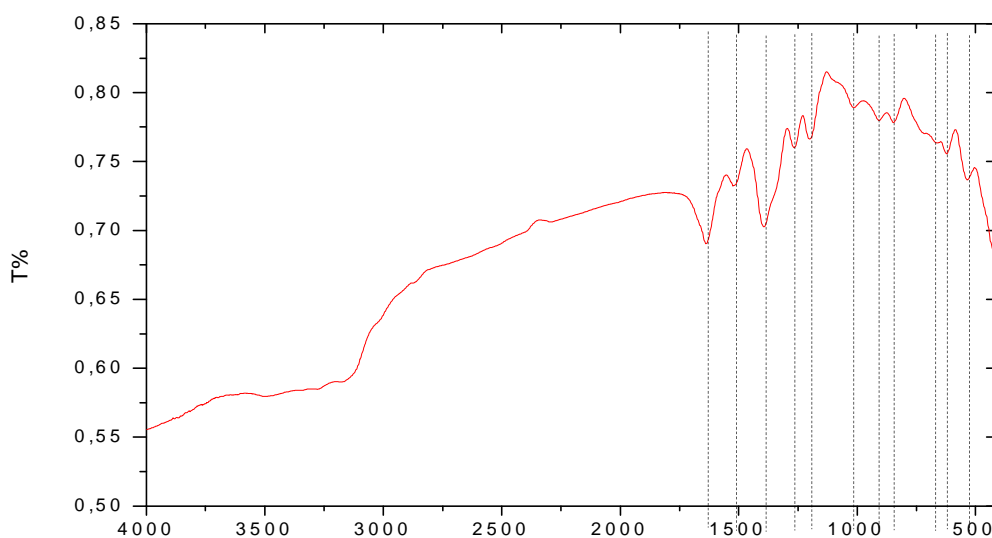
$$DP = \frac{M_v}{M} \quad (\text{III.2})$$

Où  $M_v$  est la masse moléculaire viscosimétrique de la PANI et  $M$  est la masse molaire de l'aniline (93.13 g/mol).

$$DP = 133$$

### III.3 – ETUDE PAR SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURRIER (IR-TF)

La **figure III.2** donne le spectre IR de la PANI. Ce spectre montre des pics caractéristiques de la PANI. Le **tableau III.2** résume les valeurs de ces pics et leurs modes de vibrations.



**Figure III.2:** Spectre IR de la PANI

**Tableau III.2 :** Pics d'absorption caractéristiques obtenus à partir du spectre FTIR de la PANI

Bande FTIR( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignement
1631	Vibration de C=C str
1512	vibrations str de N-Q-N
1580	fonctions imine protonée
1392	Vibration C-N str
1265	vibrations de C-N str dans Benzenoid
1195	Vibration de C-H dans le plan
773	déformation hors plan des liaisons C-H d'un cycle aromatique
3400	Vibration N-H str dans B-NH-B

La présence de fonctions imine protonée est mise en évidence par la bande située vers  $1580 \text{ cm}^{-1}$ . Ce qui montre l'obtention de la forme Émeraude protonée de la PANI.

### III.4 – ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

#### III.4.1 Spectre DRX de ZnO

La **figure III.3** donne le spectre RX du matériau ZnO. Ce spectre montre des pics fins caractéristiques de la phase ZnO. Le **tableau III.3** résume les angles de diffraction  $2\theta$  et les plans hkl correspondants. Les résultats des DRX de ZnO obtenus suggèrent une structure cristalline hexagonal [4].

**Tableau III.3** :les angles de diffraction  $2\theta$  et les plans hkl correspondants de la phase ZnO

$2\theta$ (°)	h k l
32°	1 0 0
34.5°	0 0 2
36.4°	1 0 1
47.6°	1 0 2
56.5°	1 1 0
63°	1 0 3
67°	2 0 0
68.5°	1 1 2
69.8°	2 0 1
73°	0 0 4
78°	2 0 2

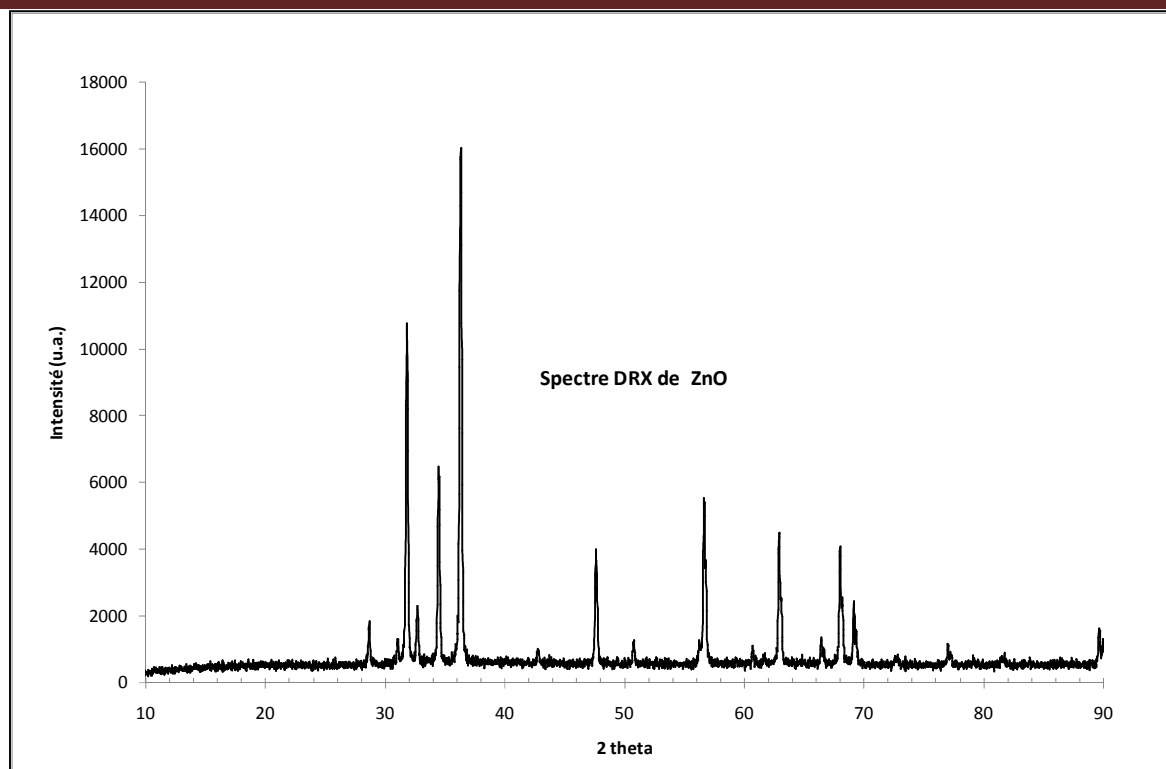
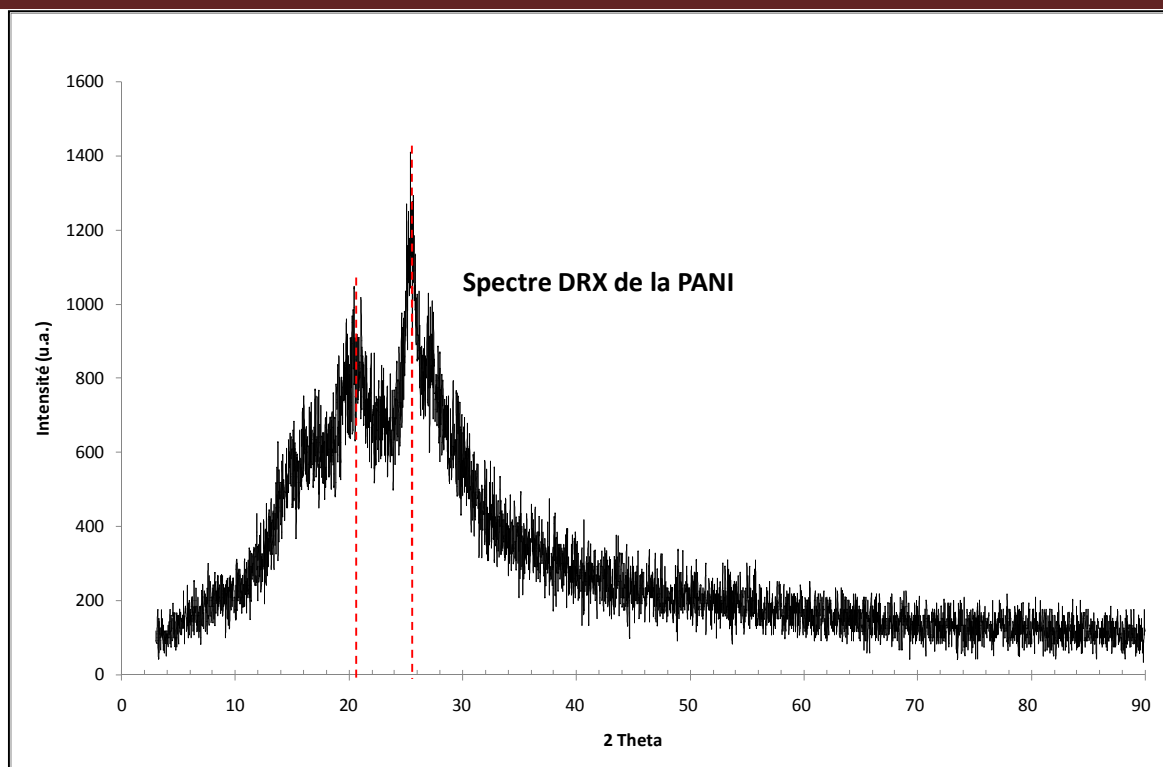


Figure III.3: Spectre DRX de ZnO

#### III.4.2 Spectre DRX de la PANI

Le spectre DRX de la PANI, donné dans la **figure III.4**, montre deux principaux pics à  $2\theta = 20^\circ$  et à  $2\theta = 25^\circ$ , qui correspondent respectivement aux plans cristallins  $(hkl) = (0\ 2\ 0)$  et  $(2\ 0\ 0)$  de la PANI. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par W. Yangyong et coll[5]. Le pic à  $2\theta = 20^\circ$  représente la distance caractéristique entre les plans cycliques des cycles benzéniques dans les chaînes adjacentes [6]. Le pic centré à  $2\theta = 25^\circ$  peut être attribué aux répétitions des cycles benzoïdes et quinoïdes dans les chaînes de la PANI [7]. Les faibles intensités de ces pics indiquent que la PANI possède une structure amorphe avec une faible cristallinité. Cette dernière peut être due aux groupes amines et imines existant dans la structure de la PANI protonée, lesquels peuvent former de fortes liaisons à hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

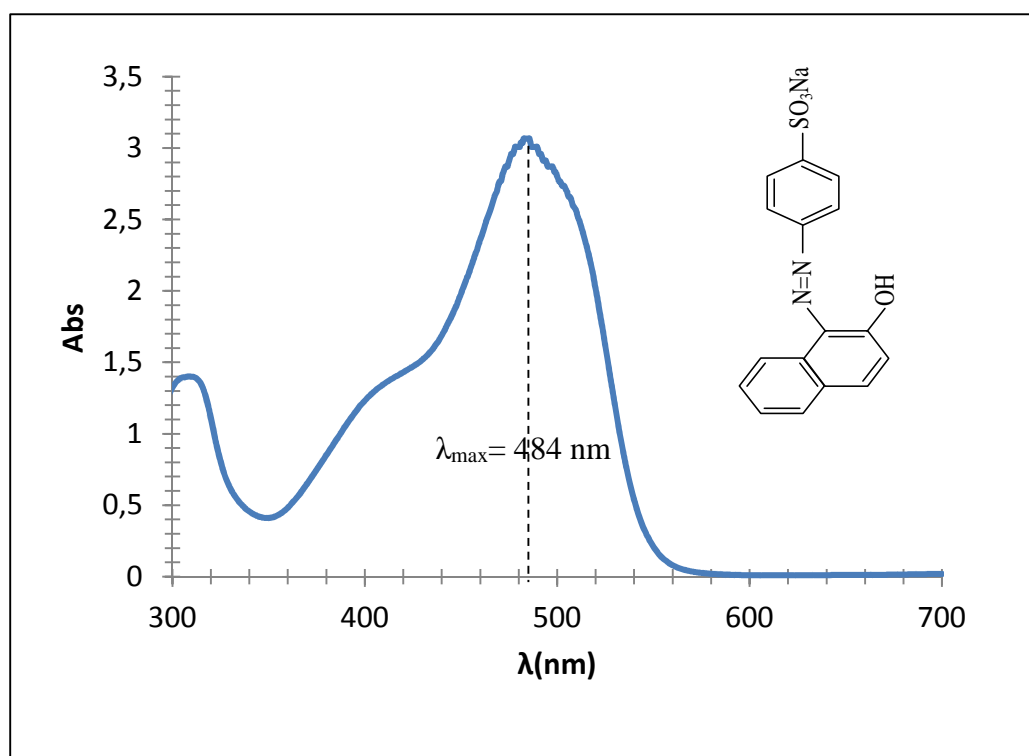


**Figure III.4:** Spectre DRX de la PANI

### III.5 – EVALUATION PHOTOCATALYTIQUE

#### III.5.1 – Spectre d'absorption UV-Visible de l'Orange II

La détermination de la longueur d'onde max. pour le colorant étudié (Orange II) est une étape primordiale. Dans ce but, une solution de l'O-II dans l'eau a été préparée et un balayage en longueurs d'onde a été effectué entre 300 et 700 nm pour montrer les bandes d'absorption de l'O-II. La **Figure III.5** donne la structure de la molécule et son spectre d'absorption UV-Visible.



**Figure III.5:** Spectre d'absorption UV-Visible et la structure moléculaire de l'O-II

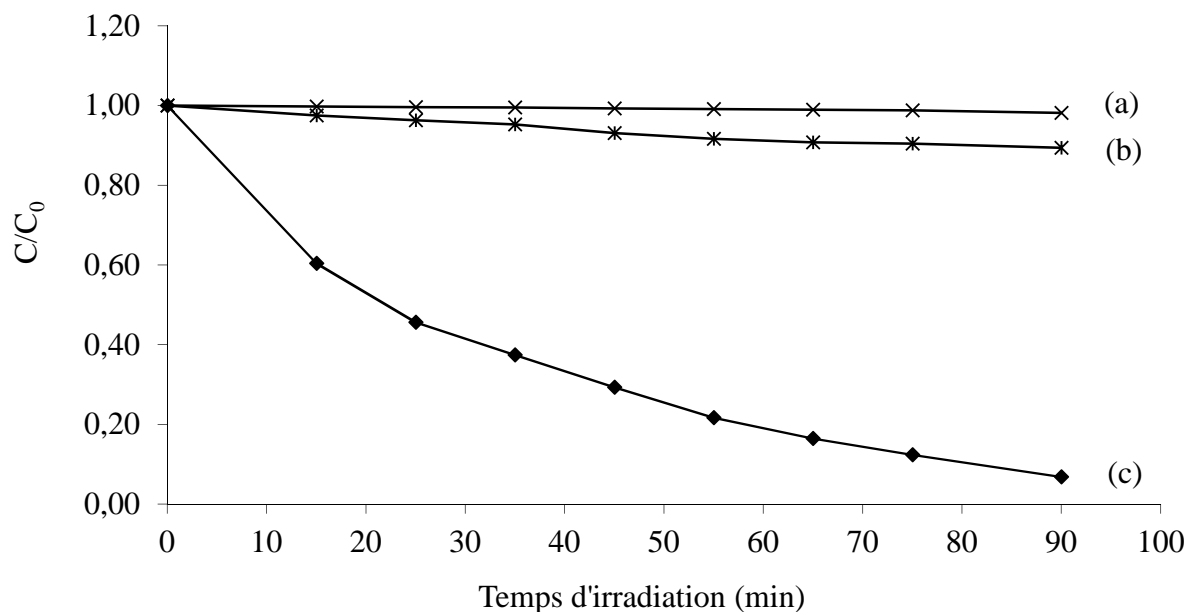
Le spectre d'absorption de l'O-II présente une bande d'absorption dans le visible à une longueur d'onde max.  $\lambda_{\text{max}}=484$  nm, qui correspond à la forme hydrazine(**Figure III.5**).

### III.5.2 – La nature réelle du procédé photocatalytique

Comme c'est mentionné dans la littérature, le mécanisme photocatalytique indique que le catalyseur et les irradiations lumineuses sont nécessaires pour les réactions de photo-oxydation pour se produire [8]. Dans ce contexte, des expériences de test ont été réalisées pour trois conditions différentes :

- Sous irradiation UV en l'absence de ZnO,
- Avec le catalyseur ZnO et sans la lumière (sans irradiation)
- Sous irradiation UV en présence de ZnO.

La **figure III.6** donne la concentration normalisée  $C/C_0$  de l'O-II en fonction du temps d'irradiation  $t$ .

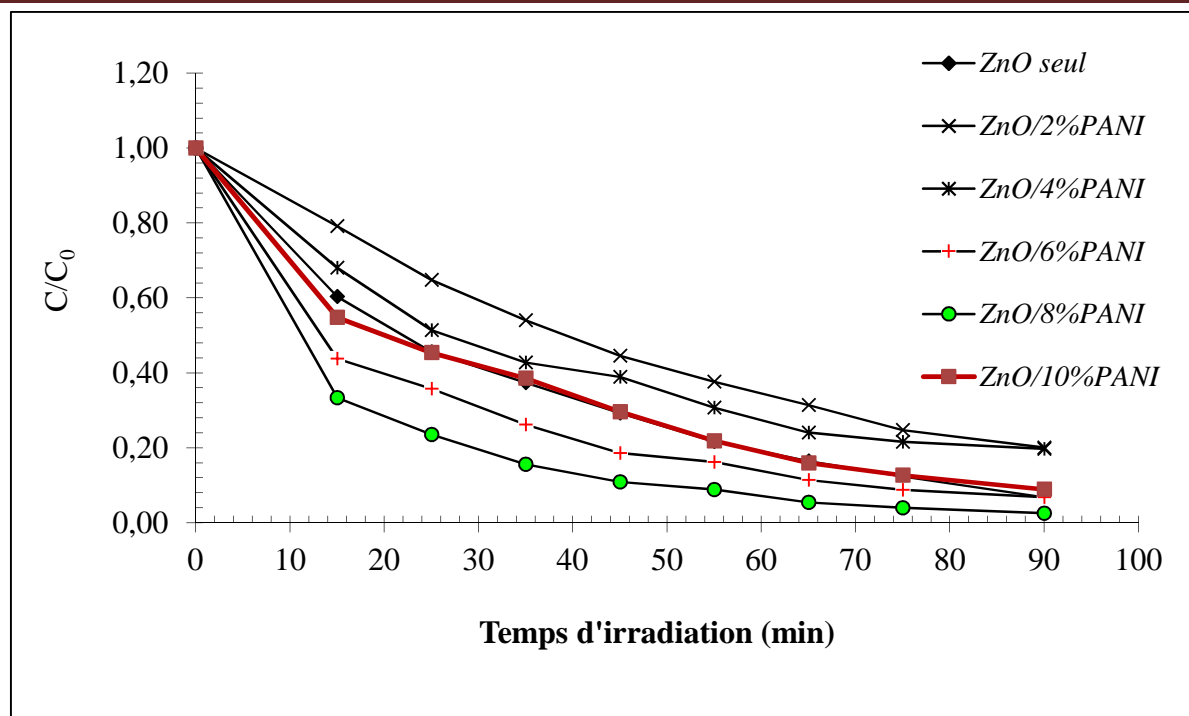


**Figure III.6:** concentration normalisée  $C/C_0$  de l'O-II en fonction du temps  $t$  Sous irradiation UV en l'absence de ZnO (a), Avec le catalyseur ZnO et sans la lumière (b) et Sous irradiation UV en présence de ZnO (c)

Comme on peut le voir sur cette figure, dans le cas du test sans le catalyseur, aucune dégradation du polluant n'est observée pendant les 90 minutes d'irradiation (courbe (a)). Dans le deuxième cas, c'est-à-dire en présence du catalyseur sans la lumière, une certaine dégradation de l'O-II prend lieu, un taux d'environ 10 % du colorant disparaît après 90 minutes sous agitation continue, cela est dû au phénomène d'adsorption du polluant sur la surface du catalyseur (courbe (b)). Dans le dernier cas, c'est-à-dire lorsque le catalyseur ZnO est dispersé dans la solution de l'O-II, lequel est exposé à la lumière UV, la concentration de l'O-II diminue de façon remarquable. Environ 50 à 95 % du colorant est éliminé entre 25 à 90 minutes du temps d'irradiation (courbe (c)). Cela indique que le système fonctionne bien dans le régime photocatalytique pur.

### III.5.3 – L'effet de la PANI sur l'efficacité de l'activité photocatalytique de ZnO

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence du remplacement partiel du catalyseur ZnO par la PANI sur la cinétique de disparition de l'orange II sous irradiation UV. Nous avons augmenté le pourcentage de la PANI de 0 à 10% en poids pour une concentration totale de ZnO + PANI constante et égale à 500 mg/L. Avant irradiation, toutes les expériences ont été laissées sous agitation dans le noir pendant 45 min. La **figure III.7** montre l'effet de la PANI sur la dégradation photocatalytique de l'orange II avec ZnO.



**Figure III.7** : Effet de l'ajout de la PANI sur la dégradation photocatalytique de l' Orange II ([OII]) = 10 mg/l) en présence de ZnO à pH naturel.

Les résultats de cette étude montrent une meilleure dégradation de l'O-II à partir de 6% en PANI. Un maximum est observé pour un taux de 8% en PANI, qui peut être considéré comme la valeur optimale dans cette étude. Au-delà de cette valeur, c'est-à-dire à partir de 10% en PANI, un déclin dans l'activité photocatalytique est observé. Cela est dû à l'effet d'écran que peut jouer la PANI en empêchant le catalyseur d'être illuminé [9]. En fin, la performance du ZnO est très affectée et d'une manière positive par la présence de la PANI.

A partir des observations du graphe donnant la concentration normalisée en fonction du temps d'irradiation (**Figure III.7**), la photodécomposition de l'O-II consiste en une dégradation photochimique, en accord avec le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, qui semble être suivi de façon satisfaisante. Il est bien connu que la dégradation photocatalytique de l'O-II est essentiellement une réaction d'ordre apparent un. A faible concentration initiale en polluant, la constante de vitesse apparente  $k_{app}$ , peut être déterminée à partir de l'équation simplifiée suivante:

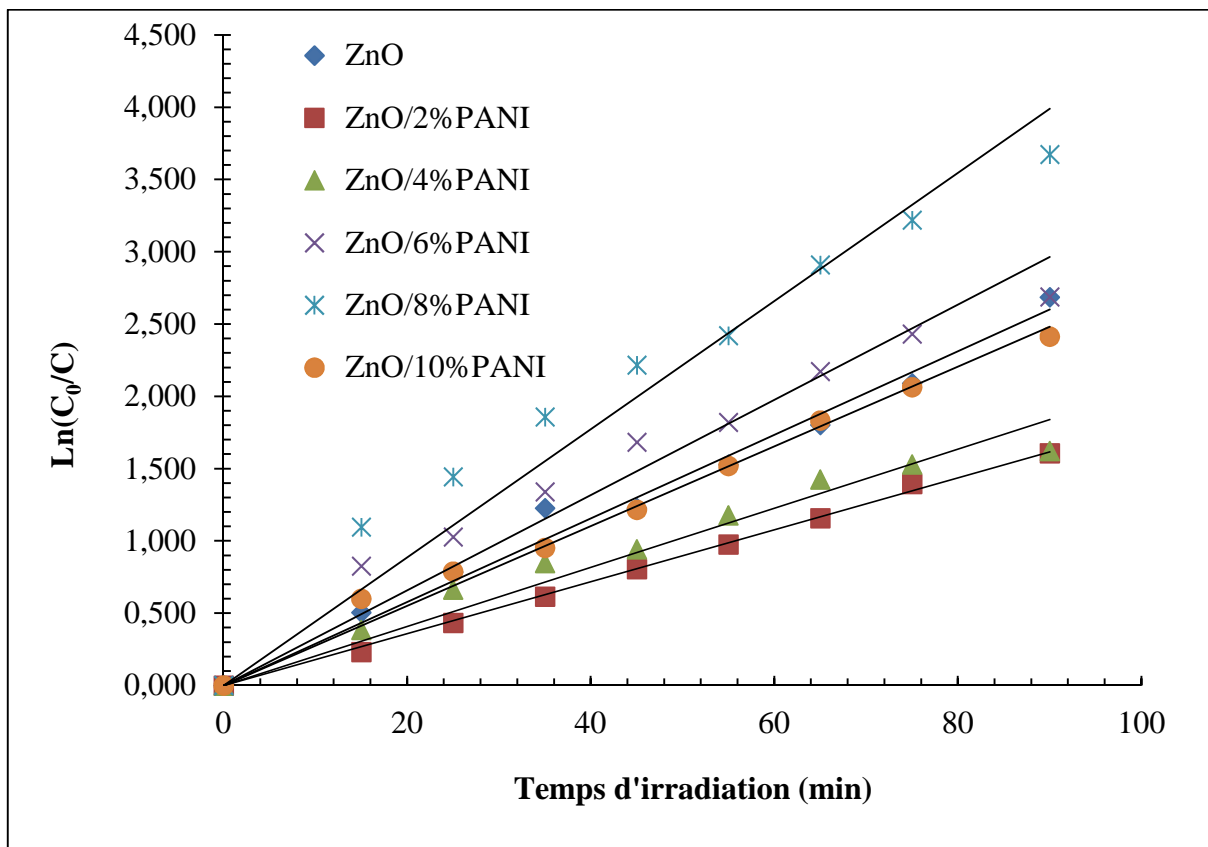
$$\log \frac{C_0}{C} = k_{app} \cdot t \quad (III.3)$$

L'approche cinétique (la variation linéaire de  $\log \frac{C_0}{C}$  en fonction du temps) présentée dans la **figure III.8** montre que ce processus suit une cinétique d'ordre apparent 1 dans la gamme de concentrations étudiées, les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ),



déterminés à partir de l'équation  $\frac{\ln 2}{k_{app}}$ , et des coefficients de corrélation, sont listés dans le

**tableau III.4**, lesquels révèlent un effet significatif et favorable de l'ajout de la PANI sur la dégradation de l'O-II avec ZnO.



**Figure III.8** : La variation linéaire du  $\ln C_0/C_t$  en fonction du temps de ZnO et ZnO/x%PANI

**Tableau III.4**: les valeurs des constantes de vitesses ( $k_{app}$ ), des temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) et des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour la dégradation photocatalytique de l'O-II sur ZnO en présence de la PANI

Catalyseurs	$k_{app}(\text{min}^{-1})$	$t_{1/2}(\text{min})$	$R^2$
ZnO	0.028	24.8	0.98
ZnO/2% PANI	0.018	38.5	0.99
ZnO/4% PANI	0.020	34.7	0.97
ZnO/6% PANI	0.032	21.7	0.95
<b>ZnO/8% PANI</b>	<b>0.044</b>	<b>15.8</b>	<b>0.95</b>
ZnO/10% PANI	0.027	25.7	0.99

Les valeurs de la constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) et du temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) du mélange ZnO/8%PANI montrent une bonne activité photocatalytique, et elles sont égales respectivement à  $0.044 \text{ min}^{-1}$  et  $15.8 \text{ min}$ .

### III.6 – ETUDE DE L'ADSORPTION

Comme mentionné précédemment, le phénomène d'adsorption sur le catalyseur est d'une importance primordiale concernant la dégradation photocatalytique des molécules organiques. Pour obtenir une explication de l'effet de la PANI sur la dégradation de l'O-II en présence de ZnO, des isothermes d'adsorption sur ZnO pur et sur le mélange ZnO/8% PANI ont été étudiées.

#### III.6.1 – Isothermes d'adsorption

Le modèle d'isotherme de Langmuir a été utilisé pour décrire l'adsorption de l'O-II sur les matériaux catalyseurs, donné par l'équation (III.4) :

$$Q = \frac{Q_m k C_e}{1 + k C_e} \quad (\text{III.4})$$

Où  $Q$  est la quantité adsorbée de l'O-II (mg/g),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre de l'O-II (mg/L),  $k$  est la constante d'équilibre de Langmuir (L/mg) et  $Q_m$  la capacité maximum d'adsorption de l'OII sur la surface du catalyseur (mg/g). Après linéarisation de l'équation III.4,  $Q_m$  et  $k$  peuvent être déterminés à partir du graphe  $C_e/Q$  en fonction de  $C_e$  (équation III.5):

$$\frac{C_e}{Q} = \frac{1}{Q_m k} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III.5})$$

Les quantités adsorbées  $Q$  sont calculées en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m \cdot 1000} \quad (\text{III.6})$$

Où

$Q$  : quantité adsorbée au temps  $t$  (mg/g).

$C_0$  : concentration initiale du substrat (mg/L).

$C_e$  : concentration du substrat (mg/L) à l'instant  $t$  du processus d'adsorption.

$V$  : volume de la solution (L).

$m$  : masse d'adsorbant (g).

La figure III.9 donne les résultats de l'étude de l'adsorption de l'O-II sur ZnO seul et sur le mélange ZnO/8%PANI.

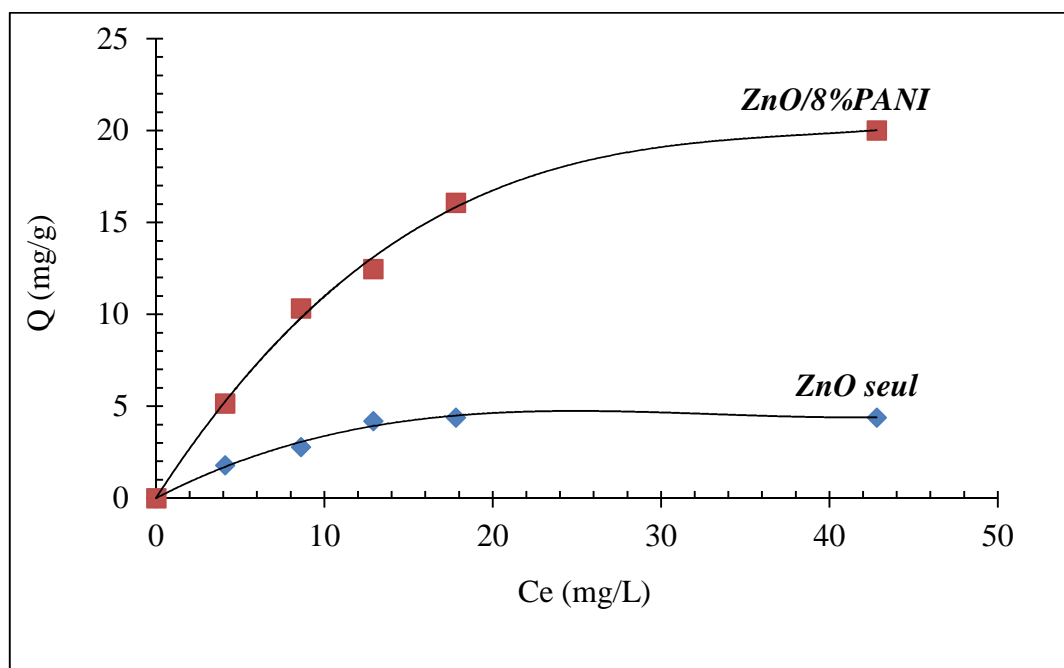
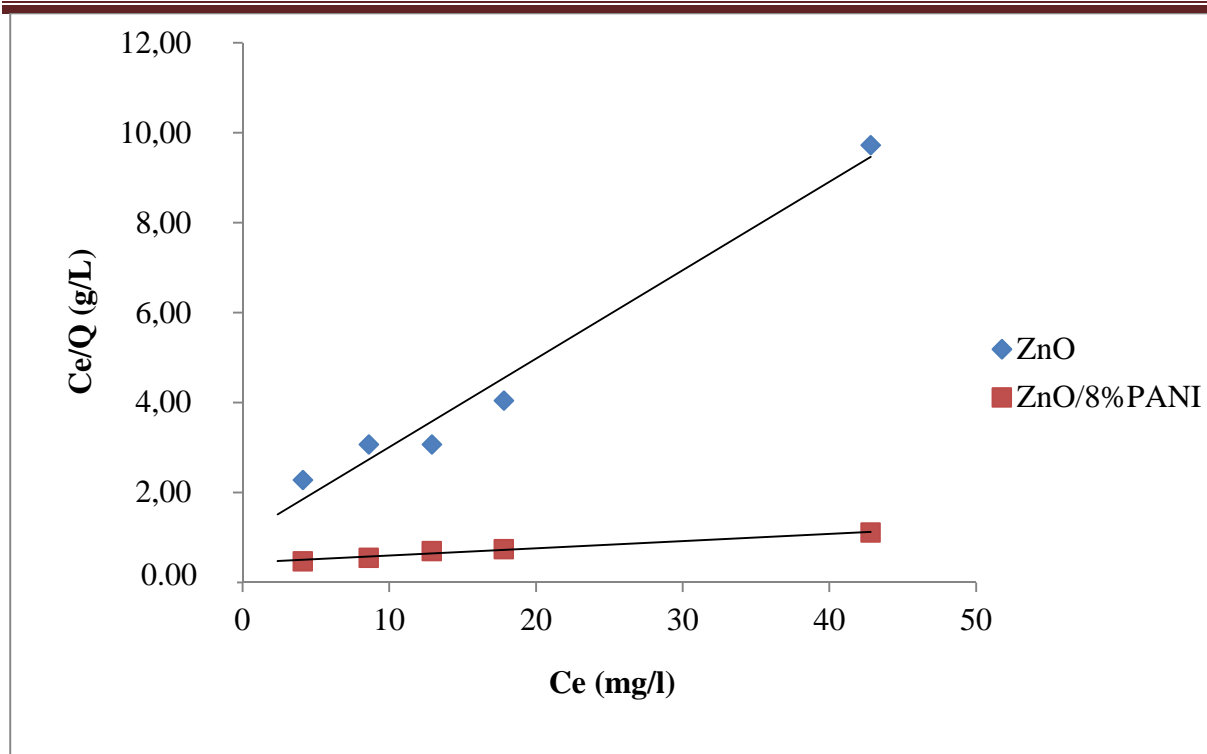


Figure III.9 : Isotherme d'adsorption de O-II sur ZnO et sur ZnO/8%PANI

Les courbes de la figure III.9 indiquent qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration en équilibre de l'O-II, la quantité adsorbée augmente jusqu'à atteindre une limite où la surface du catalyseur devient saturée. Ces résultats confirment l'isotherme de type L proposée par Giles *et al* [10].

Les paramètres du modèle de Langmuir pour l'orange II, adsorbé sur les matériaux catalyseurs (ZnO et ZnO/8%PANI), sont donnés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : Paramètres d'isotherme d'adsorption de l'O-II sur ZnO seul et sur le mélange ZnO/8%PANI



**Figure III.10** : linéarisation de l'isotherme de Langmuir de l'O-II avec ZnO et ZnO/8%PANI

Catalyseurs	ZnO	ZnO/8%PANI
$Q_m$ (mg/g)	4.4	<b>20.02</b>
$k$ (L/mg)	0.196	<b>0.016</b>
$R^2$	0.98	<b>0.98</b>

Les résultats des isothermes d'adsorption de l'O-II montrent une très forte capacité d'adsorption  $Q_m$  sur le mélange ZnO/8%PANI en solution aqueuse par rapport à celle du ZnO seul (4,5 fois plus grande). Ceci peut être provoqué par un changement du pH de la solution en ajoutant de la PANI. Il est bien connu, dans la littérature, que l'adsorption de l'O-II sur le catalyseur dépend beaucoup du pH du milieu et elle augmente dans les conditions de pH acide [11]. En effet, ZnO est un oxyde amphotère et sa charge de surface varie avec les valeurs de pH. Le pH à zéro charge  $pH_{PZC}$  de ZnO est égal à 9 [12]. La **figure III.11** donne la modification de la charge sur la surface de ZnO en fonction du pH. A  $pH < pH_{PZC}$  sa surface est chargée positivement et à  $pH > pH_{PZC}$  sa surface est chargée négativement. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique. Dans notre cas, le pH naturel de la solution ZnO/O-II ([O-II]=10 ppm) est de 9,5. Ce résultat indique que la surface de ZnO est chargée négativement ( $pH > pH_{PZC}$ ). Ainsi, en raison de l'attraction Coulombienne, l'O-II (polluant anionique) est peu adsorbé sur la surface de ZnO. Ce qui confirme la faible capacité d'adsorption de l'O-II sur ZnO trouvée. Après avoir ajouté de la PANI, nous avons obtenu un pH de 4,7 pour le mélange ZnO/8%PANI/O-II. Ce pH est inférieur au  $pH_{PZC}$ , ce qui donne à la surface du catalyseur

une charge positive. Par conséquent, une forte attraction entre le catalyseur et l'O-II, ce qui conduit à une forte capacité d'adsorption de l'Orange II à la surface du catalyseur.

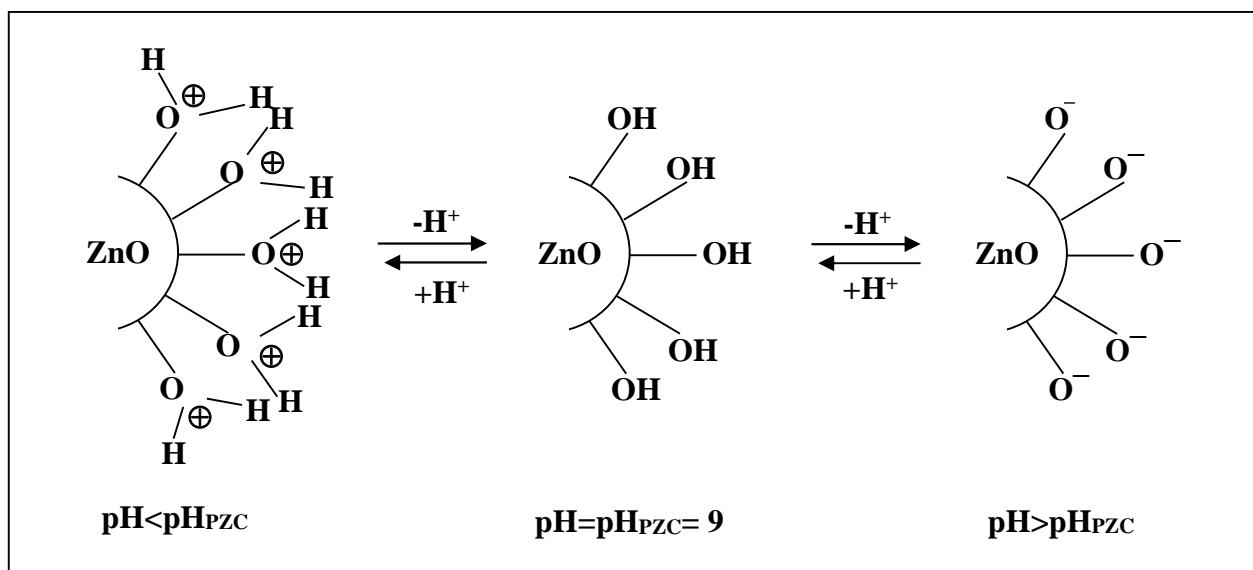


Figure III.11 : Modification de la charge de surface de ZnO en fonction du pH

### III.7 – EFFET DE LA PANI SUR LE MECANISME DE PHOTODEGRADATION DE L'O-II SUR ZnO

Cette partie traite l'effet de l'ajout de la PANI sur le mécanisme de dégradation photocatalytique de l'orange II.

Il est bien connu que la première étape du mécanisme consiste en la formation des paires de charges électron – trou ( $e^-/h^+$ ) par irradiation appropriée de ZnO.



Les trous  $h^+$  ainsi créés réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les ions  $\text{OH}^-$  adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\circ$  et  $\text{R}^\circ$  :



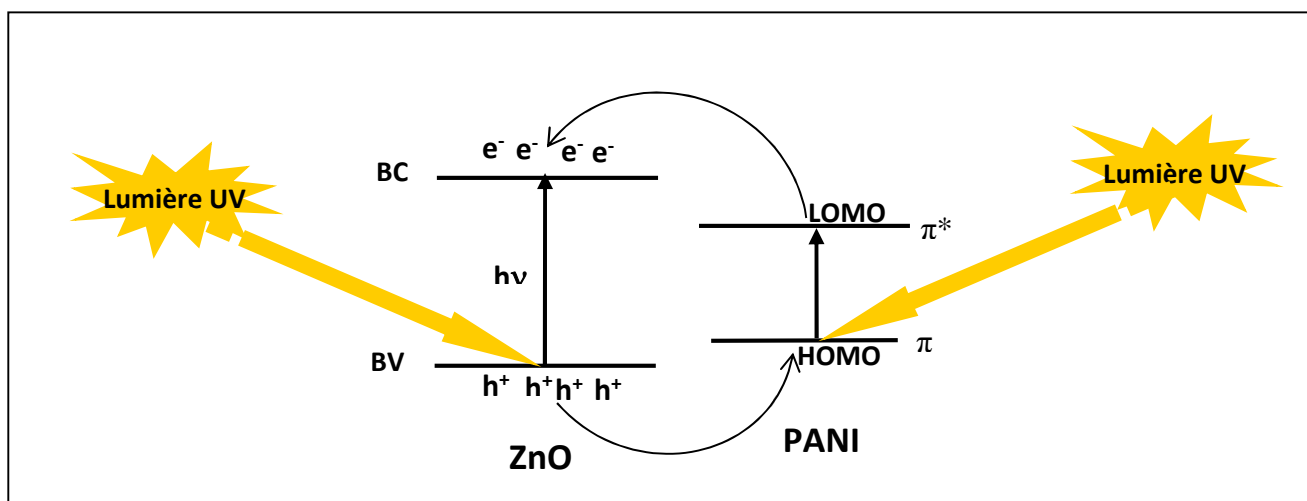
Les électrons, quant à eux, réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène pour former des radicaux superoxydes ( $\text{O}_2^{\circ-}$ ). Ces réactions limitent la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à une réaction de recombinaison électron/trou, qui est très rapide, de l'ordre de la picoseconde [13]:



L'effet de la PANI sur le mécanisme de photodégradation peut être expliqué comme suit : L'amélioration significative de la performance photocatalytique est attribuée à l'effet synergique entre la PANI et le ZnO. Ces deux matériaux se combinent étroitement l'un par rapport à l'autre et forment une interface. Dans le mélange ZnO/PANI, le ZnO, sous la lumière UV, absorbe des photons et photogénère des paires électron-trou. La PANI absorbe également des photons et induit des transitions  $\pi - \pi^*$  en transportant les électrons excités vers l'orbitale  $\pi^*$ . Ainsi, les électrons des états excités produits par la PANI sont injectés dans la BC de ZnO. Quant aux trous cumulés sur la BV de ZnO migrent vers l'orbitale  $\pi$  de la PANI en raison du champ électrique induit entre les deux matériaux, où ils sont stabilisés par conjugaison sur la chaîne de la PANI. Ainsi le processus de recombinaison des paires de charges électron-trou est empêché. Par conséquent, une amélioration significative de la dégradation photocatalytique du polluant sur le mélange ZnO/PANI est observée. Par cette interprétation, le rôle joué par la PANI peut être illustré par l'injection d'électrons dans la BC de ZnO sous la lumière UV et la possibilité de la formation de très actifs radicaux superoxydes  $O_2^{\circ-}$  et hydroxyles  $OH^{\circ}$ , qui sont responsables de la dégradation des colorants organiques à cause de leurs puissantes forces d'oxydation. La **figure III.12** illustre le schéma de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange ZnO/PANI sous la lumière UV.



**Figure III.12** : Illustration schématique du mécanisme de séparation et de transfert des charges photogénérées sur le mélange ZnO/PANI sous UV

---

**RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

---

- [1] S.Jaroslav, S.Irina , T.Miroslava , Progress in Polymer Science 35 (2010) 1420.
- [2] P.Narendra , S.Chauhan , Ra. Ameta , RO.Ameta , SC.Ameta , *J Ind Council Chem*27 (2010) 128
- [3] J.tong , X.jiny, B.wong, F.wongsynth.met ,24 (1989) 231
- [4] S. Kathirvelu, L.D'Souza and B. Dhurai, Indian Journal of Fibre and Textile Research, 34 (2009) 267
- [5] W. Yangyong, J. Xinli, J. Mater. Sci. Eng., B 138 (2007) 95
- [6] J.P. Pouget C.H. Hsu, A.G. MacDiarmid and A.J. Epstein, SyntheticMetals, 69 (1995) 119
- [7] L. Shi, X. Wang, L. Lu, X.Yang, X.Wu, Synthetic Metals 159 (2009) 2525
- [8] W.Z. Tang, Z. Zhang, H. An, M.O. Quintana and D.F. Torres, Environmental Technology, 18 (1997) 1
- [9] Y. Wang, Journal of Physical Chemistry, 95 (1991) 1119
- [10] Giles et al
- [11] M.E. Madani, C. Guillard, N. Perol, J.M. Chovelon, M. El Azzouzi, A. Zrineh, J.M.Herrmann, Appl. Catal. B: Environ.65 (2006) 70.
- [12] S.Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy , V. Murugesan, Energy Mater Sol Cells 77 (2003)
- [13] J. Rasaiah, J. Hubbard, R. Rubin, S. H. Lee, Journal of Physical Chemistry, 94 (1990) 652

*CONCLUSION*  
*GENERALE*



### CONCLUSION GENERALE

Dans ce travail et dans une première partie, nous avons synthétisé et caractérisé la PANI par la technique de polymérisation chimique oxydative.

Le spectre IR obtenu indiquent clairement la présence des pics caractéristiques de la PANI. La présence des fonctions imine protonées, mises en évidence par le pic situé vers  $1580\text{ cm}^{-1}$ , confirme l'obtention de la forme Eméraldine protonée de la PANI.

Le spectre DRX de la PANI montre deux principaux pics caractéristiques à  $2\theta = 20^\circ$  et à  $2\theta = 25^\circ$ . Les faibles intensités de ces pics indiquent que la PANI possède une structure amorphe avec une faible cristallinité. Cette dernière peut être due aux groupes amines et imines existant dans la structure de la PANI protonée, lesquels peuvent former de fortes liaisons à hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.

Les résultats des mesures de la viscosité réduite en fonction de la concentration donnent une valeur de la viscosité intrinsèque  $[\eta]$  de  $0.68\text{ dL/g}$ . Cette dernière nous a permis d'estimer la masse moléculaire viscosimétrique  $M_v$  et le degré de polymérisation  $DP$  de la PANI synthétisée, et qui sont respectivement de  $12341\text{ g/mole}$  et de  $131$ .

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'il est possible d'améliorer la performance du photocatalyseur ZnO en combinaison avec la PANI pour l'élimination des composés organiques en solution aqueuse (Orange II).

Les résultats de l'évaluation photocatalytique montrent une meilleure dégradation de l'O-II à partir de 6% en PANI. Un maximum est observé pour un taux de 8% en PANI, qui peut être considéré comme la valeur optimale dans notre étude. Au-delà de 10% en PANI, un déclin dans l'activité photocatalytique est observé.

Les résultats de l'étude de l'adsorption de l'O-II sur les matériaux catalyseurs montrent une très forte capacité d'adsorption  $Q_m$  sur le mélange ZnO/8%PANI en solution aqueuse par rapport à celle du ZnO seul (4,5 fois plus grande).

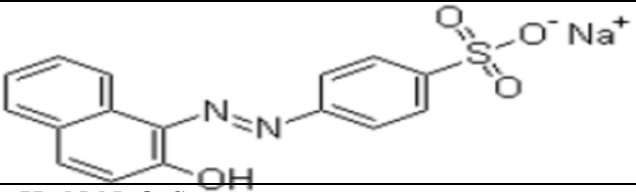
L'amélioration significative de l'activité photocatalytique, induite par l'ajout de la PANI, peut être faite de deux manières:

- En favorisant l'adsorption de l'orange II sur la surface du catalyseur en abaissant le pH de la solution.

- En augmentant la concentration des radicaux superoxydes et hydroperoxydes ( $O_2^{\circ-}/HO_2^{\circ}$ ) en injectant des électrons dans la BC du catalyseur ZnO et en absorbant des trous. Ainsi, la recombinaison des paires de charges  $e^-/h^+$  photogénérées est empêchée.

# *ANNEXE*

## I. Propriétés chimiques et physiques de l'Orange II :

<b>Nom usuel (commercial)</b>	Orange II
<b>Structure</b>	
<b>Formule moléculaire</b>	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
<b>Masse molaire</b>	350.32g/mol
<b>Solubilité dans l'eau</b>	116g/l
<b>synonymes</b>	sodium 4-[(2E)-2-(2- oxonaphthalen-1-ylidene)hydrazinyl]benzenesulfon ate 2-naphthol orange, Orange II, CI 15510, D&C Orange 4, COLIPA C015

## II. Les différentes manipulations de l'évaluation photocatalytique :

### Manipulation 1 : ZnO seul

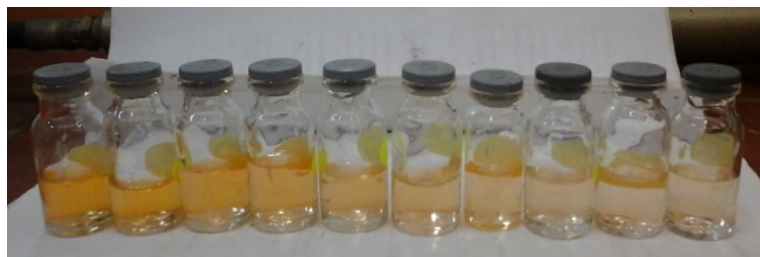
- Masse de ZnO : 50mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



<b>t(min)</b>	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
<b>Abs</b>	0.628	0.631	0.381	0.228	0.236	0.185	0.137	0.104	0.078	0.043
<b>C(mg/l)</b>	9.33	9.38	5.66	4.28	3.51	2.75	2.04	1.55	1.16	0.64

**Manipulation 2 : ZnO+2%PANI**

- Masse de ZnO : 49mg
- Masse de PANI : 1mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



t(min)	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
Abs	0.509	0.529	0.419	0.343	0.286	0.236	0.199	0.166	0.31	0.106
C(mg/l)	7.56	7.86	6.23	5.10	4.25	3.51	2.96	2.47	1.95	1.58

**Manipulation 3 : ZnO+4% PANI**

- Masse de ZnO : 48mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



t(min)	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
Abs	0.398	0.416	0.283	0.214	0.178	0.162	0.128	0.100	0.090	0.082
C(mg/l)	5.91	6.18	4.21	3.18	2.64	2.41	1.90	1.49	1.34	1.22

**Manipulation 4 : ZnO+6% PANI**

- Masse de ZnO : 47mg
- Masse de PANI : 3mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



t(min)	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
Abs	0.35	0.5	0.219	0.179	0.131	0.093	0.081	0.057	0.044	0.034
C(mg/l)	5.20	7.43	3.25	2.66	1.95	1.38	1.20	0.85	0.65	0.51

### Manipulation 5 : ZnO+8% PANI

- Masse de ZnO : 46mg
- Masse de PANI : 4mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



t(min)	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
Abs	0.32	0.551	0.184	0.130	0.086	0.060	0.049	0.030	0.022	0.014
C(mg/l)	4.75	8.19	2.73	1.93	1.28	0.89	0.73	0.45	0.33	0.21

### Manipulation 6 : ZnO+10% PANI

- Masse de ZnO : 45mg
- Masse de PANI : 5mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Température : 25C<sup>0</sup>



t(min)	-45	0	15	25	35	45	55	65	75	90
Abs	0.343	0.425	0.233	0.913	0.164	0.126	0.093	0.068	0.054	0.038
C(mg/l)	5.10	6.32	3.46	2.87	2.44	1.87	1.38	1.01	0.80	0.56

---

### III. Les différentes manipulations d'adsorption :

#### 1. ZnO seul

##### Manipulation 1 :

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 5mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

##### Manipulation 2 :

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 10 mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

##### Manipulation 3 :

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 15mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

##### Manipulation 4 :

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 20mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 5 :**

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 40mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 6 :**

- Masse de ZnO : 25mg
- Volume de la solution : 50ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 45mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

## **2. Le mélange ZnO/8%PANI**

### **Manipulation 1 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 5mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 2 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- $C_0$  de l'O II : 10mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min



- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 3 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 15mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 4 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 20mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 5 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm
- C<sub>0</sub> de l'O II : 40mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

### **Manipulation 6 :**

- Masse de ZnO : 23mg
- Masse de PANI : 2mg
- Volume de la solution : 100ml
- Vitesse d'agitation : 500rpm

- $C_0$  de l'O II : 45mg/l
- Temps d'adsorption dans le noir : 45 min
- Temperatureur : 25C<sup>0</sup>

## Résumé

La première partie de ce mémoire a été consacrée à la synthèse de la PANI par la technique de polymérisation chimique oxydative. La structure de la PANI a été caractérisée par les différentes méthodes d'analyse (IR, DRX, Viscosité).

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'il est possible d'améliorer la performance du photocatalyseur ZnO en combinaison avec la PANI pour la dégradation photocatalytique d'un polluant organique, l'orange II, en solution aqueuse.

Les résultats de cette étude montrent clairement que l'adsorption est un paramètre important, qui contrôle le phénomène de dégradation. En effet, l'ajout de la PANI provoque un abaissement du pH du milieu. Par conséquent, une meilleure adsorption de l'orange II sur la surface du catalyseur ZnO.

Les résultats de l'évaluation photocatalytique montrent une meilleure dégradation de l'O-II à partir de 6% en PANI. Un maximum est observé pour un taux de 8% en PANI, qui peut être considéré comme la valeur optimale dans notre étude. Au-delà de 10% en PANI, un déclin dans l'activité photocatalytique est observé.

L'effet de la PANI est d'augmenter la concentration des radicaux superoxydes  $O_2^{\circ}$  et hydroperoxydes  $HO_2^{\circ}$ , qui sont des intermédiaires clés dans le mécanisme de la photodégradation à cause de leurs puissantes forces d'oxydation.

**Mots clés :** dégradation, photocatalytique, photocatalyseur ZnO, Oxydation avancée, polyaniline (PANI).

## Abstract

The first part of this thesis was devoted to the synthesis of PANI by the technique of chemical oxidative polymerization. The structure of the PANI was characterized by various analytical methods (IR, XRD, viscosity).

In the second part, we showed that it is possible to improve the performance of ZnO photocatalyst in combination with PANI for the photocatalytic degradation of organic pollutant, Orange II, in aqueous solution.

The results of this study clearly show that the adsorption is an important parameter, which controls the degradation phenomenon. Indeed, adding PANI causes a lowering of the pH of the medium. Therefore, better adsorption of Orange II on the surface of the ZnO catalyst.

The results of the evaluation show better photocatalytic degradation of O-II from 6% PANI. A maximum is observed for a rate of 8% in PANI, which can be considered as the optimal value in our study. Beyond 10% PANI, a decline in the photocatalytic activity is observed.

The effect of PANI is to increase the concentration of superoxide radicals  $O_2^{\circ}$  and hydroperoxide  $HO_2^{\circ}$ , which are key intermediates in the mechanism of photo-degradation because of their powerful oxidizing forces.

**Key words:** degradation, photocatalytic, photocatalyst ZnO, advanced oxidation, polyaniline (PANI).

## ملخص

خصص الجزء الأول من هذه الرسالة إلى تركيب بانى بواسطة تقنية البلمرة الأوكسدة الكيميائية. وقد تميزت هيكل البولي انلين من قبل مختلف الأساليب التحليلية (الأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السينية، اللزوجة)

في الجزء الثاني، وأظهرت أنه من الممكن لتحسين الأداء من أكسيد الزنك حفاز ضوئي بالاشتراك مع البولي انلين لتحلل ضوئي من الملوثات العضوية، أورانج الثاني، في محلول مائي.

نتائج هذه الدراسة تظهر بوضوح أن الامتزاز هو معلمة الهامة، التي تسيطر على ظاهرة التدهور. في الواقع، مضييفا بانى يؤدي إلى خفض درجة الحموضة من المتوسط. الامتزاز لذلك، أفضل من البرتقال الثاني على سطح المحفز أكسيد الزنك.

أظهرت نتائج تقييم تدهور ضوئي أفضل من O-II من 6% بانى. لوحظ كحد أقصى لنسبة 8% في المؤسسة الوطنية للطفولة، والتي يمكن اعتبار القيمة المثلى في دراستنا. ما وراء 10% بانى، لوحظ انخفاض في النشاط الضوئي.

تأثير بانى هو زيادة تركيز هذه الجزيئات- $O_2^{\circ}$  وهيدرو  $HO_2^{\circ}$ ، والتي هي وسيطة رئيسية في آلية الصور تدهور بسبب قوى المؤكسدة القوية بهم.

**الكلمات الرئيسية :** تدهور، التحفيز الضوئي، أكسيد الزنك حفاز ضوئي، الأوكسدة المتقدمة، بولي انلين (بانى)